

Studie av mikrostrukturen til sølvholdige bly-anoder som benyttes i fremstillingen av sink

Jørn Eirik Olsen



Masteroppgave
for graden
Master i Materialer, energi og nanoteknologi

FYSISK INSTITUTT
UNIVERSITETET I OSLO

FEBRUAR 2010

Forord

Det eksperimentelle arbeidet i denne masteroppgaven er blitt gjort ved Fysisk institutt, Gruppe for strukturfysikk, ved Universitetet i Oslo i perioden 2008 til 2010.

Jeg ønsker å takke Boliden Odda AS for at denne oppgaven ble gjort mulig, og for prøvematerialet. Ved Boliden Odda AS er det spesielt to personer som jeg ønsker å trekke frem, Helene Seim for samarbeidet som utviklet problemstillingen i oppgaven og veiledningen, og Ingvar Måge for prøveuttakningen og informasjon omkring bøyning av anodeplater.

Boliden er et av verdens ledende gruve- og smelteverkskonsern med 4500 ansatte. Hovedkontoret er i Stockholm. Avdelingen i Odda i Hardanger (tidligere Norzink) ble i 2004 en heleid del av Boliden og har 350 ansatte. Boliden Odda AS produserer sink basert på blant annet hydrometallurgiske prosesser. I tillegg til sink, produseres også flere biprodukter som aluminiumfluorid, svovelsyre og kadmium. Årsproduksjonen av utstøpt sink lå i 2008 på ca. 160 000 tonn.

Dessverre ble Boliden Odda AS rammet av finanskrisen, og måtte midlertidig stenge produksjonen i Serie 4 fra desember 2008 til juli 2009. Dette gjorde at det ikke ble mulig å sette opp eksperimenter der vi følger og undersøker anodeplater gjennom levetiden.

Jeg ønsker å takke mine veiledere ved universitetet. Johan Taftø som hovedveileder og Truls Norby som medveileder. I tillegg en stor takk til medveileder Ole Bjørn Karlsen, som har hjulpet meg mye med utprøving av prøveprepareringsmetoder og bruken av mikroskoper.

Finn Hostad ved instrumentverkstedet på Fysisk institutt fortjener også en takk for en hjelpende hånd i prøveprepareringsprosessen.

Til slutt ønsker jeg å gi en stor takk til min samboer Marianne Olsen for å ha vært svært behjelpelig i den siste innspurten av oppgaven.

Universitetet i Oslo, februar 2010

Jørn Eirik Olsen

Sammendrag

Hovedmålet med denne oppgaven har vært å studere mikrostrukturen til Pb–Ag-anoder for å prøve å finne en relasjon til hvorfor de bøyer seg. Anodeplatene består av bly (Pb) leget med 0,65 vekt-% sølv (Ag) og benyttes i elektrolytisk fremstilling av sink (Zn) ved Boliden Odda AS. Bøying av anodeplater er et stort problem i den minste av deres to elektrolysehaller. Når anodeplatene bøyer seg, kortslutter de mot katodeplatene. Dette fører til lavere levetid for anodeplatene, og redusert effektivitet i produksjonen.

I denne oppgaven er anodeplater blitt undersøkt med lysmikroskop, skanning elektronmikroskop, transmisjonselektronmikroskop og røntgendiffraksjon. På grunn av vanskeligheter ved å preparere prøver av bly til metallografisk undersøkelse, ble det brukt mye tid på å finne tilfredsstillende prepareringsmetoder. Vi kom frem til 3 forskjellige prepareringsmetoder som ble benyttet på prøver til lysmikroskopi og skanning elektronmikroskopi.

Fordelingen av Ag i tverrsnittet av anodeplatene kan være ujevn og skape asymmetri i korrosjon av platene eller spenninger. Derfor ble det tatt EDS-linjeskann på hver side av et tverrsnitt på anodeplatene for å se etter konsentrasjonsforskjeller av Ag. Resultatene viste ingen store forskjeller mellom bøyde anodeplater og brukte anodeplater som ikke hadde bøyd seg.

Kornstørrelsen til Pb ble målt, men det ble ikke funnet noen forskjeller i kornstørrelser på hver side av et tverrsnitt i anodeplater som var bøyd. Det ble heller ikke funnet noen spesielle forskjeller mellom ubrukte plater og de brukte platene.

Innholdsfortegnelse

Forord.....	iii
Sammendrag	v
1. Innledning.....	1
1.1. Produksjon av sink	1
1.2. Anodematerialet	3
1.3. Bøyingen	4
2. Eksperimentelle teknikker	9
2.1. Lysmikroskopi.....	9
2.1.1. Instrumentering	9
2.1.2. Bruk av lysmikroskopi i oppgaven	11
2.2. Skanning elektronmikroskopi (SEM).....	11
2.2.1. Instrumentering	12
2.2.2. Signaler	12
2.2.3. Bilder.....	13
2.2.4. Kjemisk mikroanalyse / Energidispersiv spektrometri	14
2.3. Transmisjonselektronmikroskopi (TEM).....	18
2.3.1. Diffraksjon	18
2.3.2. Instrumentering	20
2.3.3. Bruk av TEM i oppgaven.....	21
2.4. Røntgendiffraksjon (XRD).....	22
2.4.1. Instrumentering	22
2.4.2. Bruk av XRD i oppgaven.....	22
2.5. Instrumenter	24
3. Prøvepreparering	25
3.1. Preparering av prøver til lysmikroskopi og SEM.....	25
3.2. Preparering av prøver til TEM	33

3.3. Preparering av prøver til XRD	33
4. Resultater	34
4.1. Anodeplatene.....	34
4.2. SEM.....	38
4.2.1. Ag-struktur.....	41
4.2.2. EDS.....	43
4.2.2.1. Linjeskann	45
4.2.2.2. Kjemisk kartlegging	47
4.3. Kornstørrelser.....	50
4.4. TEM	54
4.4.1. Elektrondiffraksjon	55
4.5. XRD	57
5. Diskusjon.....	60
5.1. Bøyning som funksjon av platetykkelse	61
5.2. Valsing	63
5.3. Plasmabrenning	65
5.4. Kryp.....	65
5.5. Tilbakefjæring (Springback)	66
5.6. Bauschingereffekten.....	66
6. Konklusjon.....	68
6.1. Veien videre	69
A. Prøver til mikroskopi	71
B. Rådata – Linjeskann.....	74
C. Rådata – Kornstørrelser i Pb.....	77
D. Rådata – Elektrondiffraksjon	79
Referanseliste.....	80

1. Innledning

Motivasjonen for denne masteroppgaven er av praktisk karakter. Boliden Odda (BO) produserer sink (Zn) ved elektrolyse. Anodeplatene består av en legering av bly-sølv (Pb–Ag) med 0,65 vekt-% Ag. Disse anodeplatene har en tendens til å bøye seg over tid. Boliden Odda har foretatt undersøkelser på hvordan de fysiske forholdene rundt platene påvirker bøyingen, uten å finne årsaken. Det er gjort mange undersøkelser på bruk av ulike legeringer av Pb–Ag som anodeplater i elektrolyse av Zn[1-12], men disse har i hovedsak fokusert på sammenhengen mellom korrosjonen og mengden Ag i legeringen. I denne oppgaven skal det ses nærmere på om det er en sammenheng mellom mikrostrukturen i Pb–Ag-anoder og bøyingen. For å kartlegge mikrostrukturen skal det benyttes i hovedsak lysmikroskop og skanning elektronmikroskop.

1.1. *Produksjon av sink*

Produksjonen av Zn skjer gjennom en rekke prosessstrinn. Råmaterialet er i hovedsak ZnS, dette behandles først i en røsteprosess (fluidisert seng) der svovel brennes av og ZnO dannes. ZnO blir deretter løst i svovelsyre i lutningstrinnet til $\text{ZnSO}_4(\text{aq})$. Prosessen har videre to hovedstrømmer ut av lutningen, urensset $\text{ZnSO}_4(\text{aq})$ går videre til rensing for å fjerne uønskede forurensninger. Jernholdig bunnfall og uløselige residuer tas videre for rensing og deponering. Etter rensing går sinksulfatoppløsning til elektrolysehallene hvor sinkmetall avsettes på aluminiumskatoder, som anode brukes Pb–Ag-plater. Katodesink smeltes så om i støperiet til ønsket produktkvalitet. Det produseres ren Zn og en rekke ulike Zn-legeringer.

BO har to elektrolysehaller, heretter kalt Serie 4 og Serie 5. Serie 5 er den største og mest moderne, en såkalt superjumbo elektrolysehall med stor grad av automasjon. Serie 4 er en betydelig mindre og mer manuell elektrolysehall, som leverer i underkant av 20 % av total produksjon. Figur 1 viser elektrolysehallen Serie 4.



Figur 1 – Elektrolysehallen Serie 4 ved Boliden Odda.

Produksjonseffektivitet for elektrolysehallene måles gjennom strømbytte- % (andel av tilførte elektroner som går med til å produsere sink). Målsetningen for strømbytte ved Serie 4 er 93 %, resultatene i 2008 lå betydelig under målsetningen. En stor del av årsaken til produksjonstapet skyldes problemer med bøye anodeplater. Bøyde anodeplater gir store problemer med kortslutning, levetid og manuelt arbeid som gir økte kostnader. Bedriften har i lengre tid arbeidet for å finne årsaken til at anodeplatene nå bøyer seg på en annen måte enn tidligere. Det har i hovedsak blitt jobbet med de fysiske forholdene som kan påvirke anodeplatene. Det har imidlertid ikke lyktes BO med å finne årsaken, for dermed å kunne utbedre problemet. Derfor ønsker bedriften nå å gjøre et grunnleggende arbeide for å finne årsaken til den uønskede deformeringen av anodeplatene.

Figur 2 viser hvordan bøyningen arter seg. Anodeplatene som bøyes så mye at de berører katodeplatene skaper en kortslutning og de tæres fortere. Dette vises tydelig på platene nær midten av bildet. Bøyningen er i hovedsak horisontal bøyning nederst på platene.



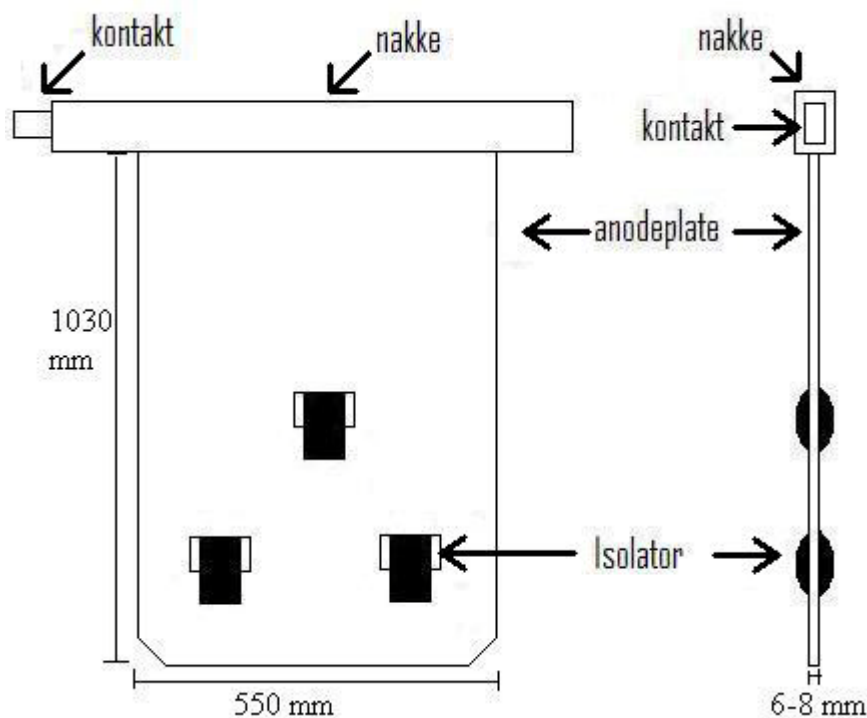
Figur 2 – Et sett med bøyde anodeplater i stativ, med samme avstand som de har i elektrolysen. I mellom disse plasseres katodeplatene.

1.2. Anodematerialet

Materialet som skal undersøkes er industrielt produserte anodeplater av en Pb–Ag-legering til elektrolyse av Zn-metall. Platene produseres ved JL Goslar i Tyskland. Tidligere ble det benyttet anoder av rent Pb til elektrolysen, men etter diverse studier er platene nå legeret med 0,65 vekt-% Ag. Dette for å begrense korrosjonen og øke den mekaniske styrken, samt senke overspenningen på den elektrokjemiske reaksjonen under elektrolyse av Zn[2].

Anodeplatene lages ved at Pb og Ag blandes i rette mengder, smeltes og avkjøles til en stor kloss. Denne klossen valses ned til en plate med angitt tykkelse ved hjelp av flere valsetrinn med gitt deformasjonsgrad og temperatur. Anodeplatene kuttes så ut av denne platen ved hjelp av en plasmabrenner etter mål gitt av kunden. Serie 4 er den elektrolysehallen som har de minste og tynneste anodeplatene som JL Goslar produserer. Disse anodeplatene kuttes ut slik at platens bredde er i valseretningen. Figur 3 viser en skisse av anodeplatene. Platen er sveiset til en nakke, som er forsterket med stål, og inne i nakken er det lagt en kobberkontakt.

For å holde anodeplatene skilt fra katodeplatene i elektrolysecellen er det kuttet ut hull i platen hvor det settes inn isolatorer.



Figur 3 – Skisse av anodeplate. Til høyre vises platen fra siden. De sorte rektanglene representerer isolatorer som er plassert i hull på platen.

1.3. Bøyingen

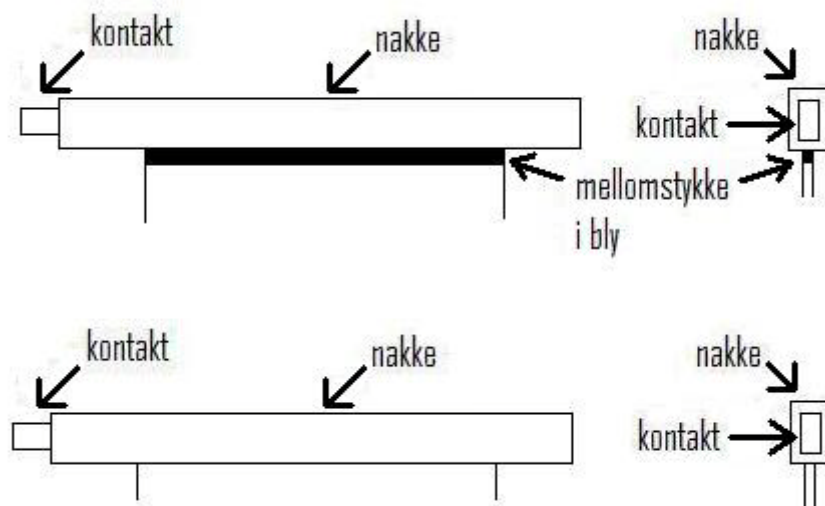
Problemet med bøying har ikke alltid vært der i den grad det er nå. Første gang anodeplater ble tatt ut av drift som følge av bøyingen som hovedårsak var i 2005. Før dette bøyde anodeplatene seg noe, men det var aldri hovedårsaken til at de ble tatt ut av drift. Det var ikke gjort endringer i oppbygningen av Serie 4 siden en ombygging i 1995. Serie 4 ble for øvrig bygget i 1970. Etter at BO måtte ta anodeplater ut av drift i 2005 pga. bøying, har BO intensivert vasking og retting av anodeplatene. Dette gjøres for å unngå kortslutninger mot katodeplatene. Det vurderes om denne intensiverte behandlingen av platene også kan ha innvirkning på bøyingen, men dette er ikke blitt undersøkt i detalj. Anodeplatene tas ut av produksjonen hver 16. dag for vasking og retting. Det legges seg et skall på anodeplatene, kalt anodeskall, som i hovedsak består av MnO_2 . MnO_2 dannes i elektrolysen ved oksidasjon

av Mn^{2+} fra elektrolytten. Dette er med på å dempe korrosjonen av Pb, men når skallet blir for tykt reduseres produksjonen av Zn og dermed må skallet vaskes av med jevne mellomrom. Anodeplatene tas ut av elektrolysecellene og plasseres i stativ, som blir satt i en maskin som vasker og retter de. I maskinen blir heiset opp gjennom en høytrykksspyler og inn i en klapsemaskin. Klapsemaskinen retter platen med et kraftig mekanisk slag. Deretter senkes platen gjennom høytrykksspyleren og er klar til å settes tilbake i produksjonen. Etter at platene er vasket og rettet kommer bøyingen relativt rask tilbake. Dermed vil bøyingen etter hvert bli så stor at platene må tas ut av drift.

Det er noen endringer som ble gjort i tidsperioden før 2005 som kanskje kan relateres til bøyingen. Hull i platene til isolatorer ble flyttet flere centimeter opp. Dette øker levetiden ved at det tar lengre tid før platene tæres helt opp til hullene, som medfører at isolatorene ikke lengre sitter på plass. Både BO og Goslar tror at dette ikke skal ha noen effekt på bøyingen, men de har ikke studert dette nærmere. Disse hullene og platene ble tidligere henholdsvis stanset ut og mekanisk kuttet, men dette ble endret til plasmabrenning. BO har nå fått inn nye anodeplater til en celle som er mekanisk kuttet, for å se om disse bøyer seg. Resultatene fra denne testen vil ikke foreligge før oppgaven skal leveres pga. stans i produksjonen som følge av finanskrisen. Det kan tenkes at plasmabrenningen gir temperaturgradienter inn i platene som forårsaker bøyingen og det er noe en kan se nærmere på.

En annen endring i produksjonen av platene er overflatebehandlingen. Før ble platene manuelt sandblåst, men dette er i senere tid blitt automatisert. BO har sett noen ujevnheter på platene, men tror ikke dette er en forklaring på bøyingen. Det kan tenkes at det innføres en systematisk deformasjon i platene fra sandblåsing.

Den siste endringen som ble gjort i produksjonen av platene er hvordan anodeplaten blir sveiset til nakken. I dag sveises anoden direkte til nakken, mens tidligere ble det lagt inn et mellomstykke av bly. Det er mulig at dette kan påvirke signingseffekten i platen, som kan manifestere seg som bøying. Figur 4 viser en skisse på hvordan nakken sveises til platen.



Figur 4 – Skisse som viser hvordan nakken ble sveiset til platen før (øverst) og nå (nederst).

Alle disse endringene kan bidra til bøyingseffekten. Disse endringene er gjort både med platene til Serie 4 og Serie 5, mens det kun er i Serie 4 at problemet med bøyingen har forekommet. Dermed er ikke disse endringene alene årsaken til bøyingen.

Tykkelsen på platene ser ut til å være en viktig parameter i forhold til bøyingen. Serie 5 benytter 10 mm tykke plater, som kun bøyer seg i liten grad. Serie 4 har hatt 6 mm tykke plater, som var standard i den elektrolysehallen da bøyingen oppstod i større grad. Disse 6 mm platene fases nå ut, og byttes med 8 mm plater. De 8 mm tykke platene viser ikke like rask tendens til å bøye seg som anodeplatene på 6 mm. Så økning i tykkelsen fra 6 til 8 mm på anodeplatene har økt levetiden, men fortsatt er bøyingen en av hovedårsakene til at anodeplater tas ut av drift og kasseres. Problemet med bøying kan nok unngås ved å øke platetykkelsen mer, men det er ikke ønskelig å øke tykkelsen pga. kostnadene ved økt materialbruk.

Det er observert hos BO at anodeplatene i hovedsak bøyer seg i en bestemt retning i forhold til kontakten, som i Figur 4 ville vært henholdsvis ut av arket og til høyre (jf. Figur 2 side 3). Da alle nakkene sveises på i en bestemt retning i forhold til hvordan anodeplatene kommer ut av valsingen, er dette en indikasjon på at årsaken til bøying ligger latent i platene.

Anodeplatene kuttes ut med kortsiden i valseretningen. Det er forsøkt å endre retningen som platene kuttes, med langsiden i valseretningen, uten at det reduserer eller endrer bøyingen.

Nakken sveises fortsatt på slik at undersiden og oversiden fra valsingen er orientert likt i forhold til kontakten.

Da Serie 4 ble stanset desember 2008 pga. finanskrisen, ble alle platene tatt ut at elektrolysehallen for vasking og retting. Etter dette har platene hengt i stativer som vist på Figur 2. Mens platene hang i luft så har bøyingen, i platene som allerede var bøyd, begynt å komme tilbake. Det vil si at selv uten påvirkningen fra elektrolysecellen får platene tilbake bøyingen etter rettingen.

Når platene ankommer Boliden Odda er de flatpakket på paller, og de løftes opp i loddrett posisjon ved hjelp av ei kran som tar tak i nakken. Dette skaper en bøy i platene, som er omtrent lik på alle platene. Denne bøyingen er i motsatt retning i forhold til bøyingen som oppstår under elektrolyseprosessen. Bøyingen rettes opp manuelt, og vi antar dermed at dette ikke skaper en systematisk deformasjon i platene som har innvirkning på bøyingen i elektrolyseprosessen.

Etter at platene er løftet opp fra pall, og hengt i stativ, så kan de henge ute i en periode før de settes inn i prosessen. Det betyr at platene kan i en tidsperiode bli påvirket av været (regn, sol og vind), men hvis dette har innvirkning på bøyingen burde det gitt like mange bøyinger i begge retninger, relativt kontakten.

Ved forflytting av anodeplater til og fra stativ og elektrolysecelle, kan det skje kollisjon mellom plater og kant på stativet eller andre gjenstander. Dette kan gi deformasjon i platene. Denne påvirkningen skjer ikke ofte, og kan ikke sies å være systematisk, og ville med det gitt like mye bøying i begge retninger, relativt kontakten.

I elektrolysecellen strømmes elektrolytten fra innløpet på den ene kortsiden og ut i overløp på motsatte siden. Det kan tenkes at strømningsretningen kan gi små konsentrasjonsforskjeller i elektrolytten gjennom cellen. Denne konsentrasjonsforskjellen kunne ha påvirket bøyingen, men bøyingen skjer uavhengig av strømningsretningen. I Figur 1 ser man to elektrolyseceller helt i forgrunnen av bildet, i disse cellene kan man se innløpet til elektrolytten og at det er på motsatt side av platene, relativt kontakten. Med kontakten som en referanse på platene så skjer bøyingen som nevnt i en spesiell retning.

Retting av brukte anodeplater kan kanskje påvirke bøyingen ved at trykket eller slaget i klapsemaskinen er forskjellig fra hver side. Dette kan som sagt ha en innvirkning på bøyingen, men platene blir ikke kjørt i klapsemaskinen før det kan ses en antydning til bøying av platen. Dermed vil klapsemaskin kun ha en forsterkende effekt på bøyingen, hvis dette skulle være tilfelle.

Det er til og med blitt spekulert i om bøyingen kan påvirkes av jordas magnetfelt og rotasjon, som en Corioliskraft. Dette kan utelukkes da bøyingen skjer uavhengig av himmelretningene. Anodeplatene står som man kan se i Figur 1 i motsatte retninger i forskjellige elektrolyseceller, der bøyingen skjer i en retning relativt kontakten. Dette utelukker også effekten av eventuelle andre eksterne magnet- eller elektriske felt.

Vi har med utgangspunkt i dette satt opp en mulig hypotese. Fordelingen av Ag i klossen fra smelten danner spenninger i materialet når det vales ned til gitt platetykkelse. Denne spenningen gir en bøyingseffekt, men spenningen er så liten at den ikke klarer å bøye de tykkere platene. Med utgangspunkt i denne hypotesen valgte vi å ha fokus på materialets mikrostruktur, og de eksperimentelle teknikkene lysmikroskopi, skanning elektronmikroskopi og transmisjons elektronmikroskopi.

Vi har undersøkt tverrsnitt av anodeplater for å prøve å finne en sammenheng mellom mikrostrukturen og bøyingen. Nye ubrukte anodeplater og anodeplater som er blitt bøyd er av størst interesse. Det var ønskelig å følge et sett med anodeplater gjennom et år for å kunne se på utvikling av bøyingen og ha referanseprøver for å se om mikrostrukturen har endret seg over tid. Dette måtte dessverre legges på is da produksjonen i Serie 4 ble midlertidig stoppet på grunn av finanskrisen høsten 2008.

Dermed ble det gjort undersøkelser på helt nye anodeplater, brukte anodeplater som var bøyd og brukte anodeplater som ikke var bøyd. Vi har analysert bildematerialet og sett på blant annet kornstørrelser og fordelingen av Ag i tverrsnitt av anodeplatene.

2. Eksperimentelle teknikker

2.1. *Lysmikroskopi*

Lysmikroskop er et av de primære verktøyene for karakterisering av mikrostruktur til materialer. Det er tre forskjellige lysmikroskoper: mikroskop for reflektert lys, mikroskop for gjennomfallende lys og stereomikroskop.

Mikroskop for reflektert lys benyttes for å se på metaller og legeringer som ikke kan slipes til å bli gjennomsiktig. Mikroskopet gir et bilde av overflaten til prøven.

Mikroskop for gjennomfallende lys benyttes for å se på gjennomsiktige prøver, keramer og mineraler som er gjennomsiktige når de er tynne nok. Det kan også benyttes til å se på en størkningsprosess i en gjennomsiktig væske.

Stereomikroskop har mye lavere forstørrelse enn de andre to mikroskopene, men har en stor arbeidsavstand. Øynene ser gjennom hver sin linse med litt forskjellig vinkel, eller hver sin halvdel av en linse. Dette gir en 3-dimensjonal effekt i bildet.

I oppgaven brukes i hovedsak mikroskop for reflektert lys, men også stereomikroskop anvendes for å se på den opprinnelige overflaten til anodene.

2.1.1. **Instrumentering**

Et mikroskop for reflektert lys består av tre hovedkomponenter, et belysningssystem, et objektbord og et avbildningssystem.

Belysningssystemet skal gi en uniform lysstyrke på hele området på prøven som blir undersøkt, og samtidig et så sterkt lys at den reflekterte intensiteten er høy nok for avbildning. Lyskilden bør være så intens som mulig. Vårt mikroskop har en halogenpære som lyskilde.

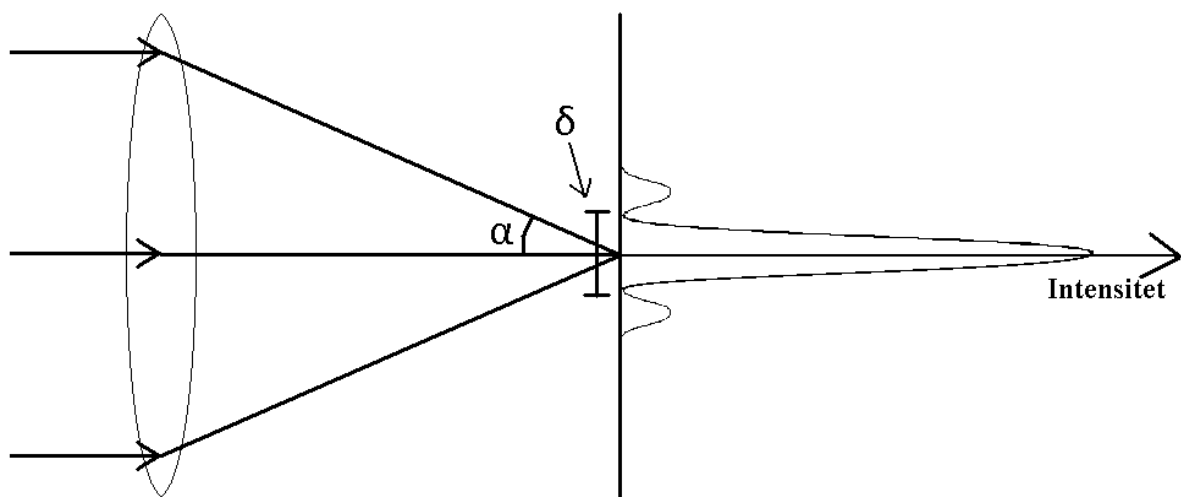
Kondensorlinsen fokuserer et bilde av lyskilden i objektivets bakre brennplan. Dette gir en nesten parallell lysstråle på prøven. Belysningssystemet inneholder også to blendere. Kondensorblenderen begrenser lysmengden fra lyskilden inn i mikroskopet. Feltblenderen eller objektivblenderen sørger for at ikke lys reflekteres internt i mikroskopet, altså reduserer strølys.

Objektbordet må være mekanisk stabilt, for å kunne oppnå en god oppløsning. Den nødvendige mekaniske nøyaktigheten oppnås vanligvis ved grove og fine mikrometerskruer for alle tre koordinater (x , y , z). I tillegg må tidsavhengig drift og mekanisk dødgang minimeres.

Avbildningssystemet består av et objektiv og okular. De fleste mikroskoper har også muligheten for fotografisk avbildning og digitalavbildning ved hjelp av eksternt digitalkamera. Den romlige oppløsningen er ifølge Rayleighs kriterium[13] gitt ved

$$\delta = 0.61 \frac{\lambda}{\mu \sin \alpha} \quad (1)$$

der λ er lysets bølgelengde, μ er brytningsindeks, og α er linsens halv -vinkel (apertur) (se Figur 5). Parameteren $\mu \sin \alpha$ kalles numerisk apertur. Den numeriske aperturen er skrevet på alle objektiv.



Figur 5 – Skisse av Rayleighs kriterium og den romlige oppløsningen.

På grunn av begrensningene til den numeriske aperturen (maksimumsverdi 0,95 i luft[13]) og lysets bølgelengde, så er det begrenset hvor små detaljer man kan skille fra hverandre i lysmikroskopet. I tillegg så må arbeidsavstanden senkes for å oppnå en høy numerisk apertur,

og dette medfører lavere dybdefokus. Dermed stiller det krav til hvor plan en overflate må være for at man skal kunne ha den i fokus ved høyere forstørrelser.

2.1.2. Bruk av lysmikroskopi i oppgaven

For oss er lysmikroskopet¹ et lett tilgjengelig instrument, som er rask og lett å bruke til undersøkelser av prøveoverflaten mellom prepareringstrinn og til å få en visuell oversikt av prøven. I tillegg er lysmikroskopet blitt benyttet til å ta bilder av overflaten, for blant annet målinger av kornstruktur.

I de fleste sesjonene med lysmikroskopet ble det benyttet et eksternt digitalkamera for bildetakning. Dette hadde sine begrensninger ved at posisjonen på kameraet i forhold til mikroskopet var fleksibelt. Dermed har det vært vanskelig til tider å reprodusere samme forstørrelse og ha jevn lysstryke i hele utsnittet. I desember 2009 ble det installert et fastmontert kamera direkte koblet opp mot datamaskin, som gav bedre bilder og lettere reproduserbarhet.

2.2. Skanning elektronmikroskopi (SEM)

I skanning elektronmikroskopi (SEM) er det to signaler som har stor interesse, sekundærelektroner og tilbakespredte elektroner. I tillegg er røntgenstråling et viktig signal for kjemisk identifisering.

Intensiteten til signalene er avhengig av strømmengden i den fokuserte elektronstrålen som treffer prøven. Diameteren på elektronstrålen som treffer prøven bestemmer den romlige oppløsningen. Derfor er det elektronoptiske systemet i instrumentet designet for å gi høyeste mulig strøm for den minste mulige elektronstrålen.

¹ Reichert-Jung, MeF3

2.2.1. Instrumentering

Det elektronoptiske systemet i SEM består av elektronkilde, linser, blender, avbøyingsspoler og stigmatorer.

Det er tre forskjellige elektronkilder som benyttes i SEM: wolframtråd, lantanheksaborid-krystall (LaB_6) og feltemisjonskanon (FEG). Wolframfilament var den mest vanlige elektronkilden før utviklingen av LaB_6 og FEG. Dette filamentet består av en wolframtråd som varmes opp av elektrisk strøm. Grunnen til at den ikke lenger benyttes så mye er lav strømtetthet i forhold til de andre filamentene. Lantanheksaborid-krystaller har høyere ”brightness” enn wolframtråder. I tillegg kan det oppnås høyere strømtetthet med en lavere arbeidsfunksjon. I en feltemisjonskanon overvinnes arbeidsfunksjonen ved tunnelering i stedet for ved oppvarming. Dette gir enda høyere ”brightness”. Vi benytter FEG i vårt instrument².

Linsesystemene benyttes for å senke størrelsen på elektronstrålen fra elektronkilden (10–50 μm) til punktet på prøven (5–200 nm). Kondensorlinsesystemet, bestående av en eller flere linser, bestemmer strålestrømmen som treffer prøven. Objektivlinsesystemet bestemmer punktstørrelsen til elektronstrålen. Linsesystemene består av elektromagnetiske linser, der elektronstrålen blir fokusert ved påvirkning av elektronene fra det elektromagnetiske feltet i linsen.

I objektivlinsesystemet er det satt inn en blender som begrenser strålenes størrelse, og en stigmator for å korrigere for astigmatisme. I tillegg inneholder linsesystemet en dobbel avbøyingsspole som bestemmer hvor elektronstrålen skal treffe prøven.

2.2.2. Signaler

Sekundærelektroner produseres som et resultat av vekselvirkningen mellom de høyenergetiske elektronene i den innkommende elektronstrålen og løst bundne

² FEI Quanta 200 F

valenselektroner i prøven. Vekselvirkningen gir kun noen få elektronvolt i energi til elektronene i ledningsbåndet. Resultatet av dette er at det er flest elektroner som sendes ut av prøven med ca. 3–5 eV, og antallet avtar fort ved økende energi. På grunn av denne lave kinetiske energien er det kun elektroner fra nær overflaten av prøven som unnslipper og kan detekteres. Sekundærelektronene detekteres ved hjelp av en Everhart-Thornley scintillator-fotomultiplikator elektrondetektor (ETD), som ved et positivt potensial tiltrekker seg de lavenergetiske elektronene. Elektronene som sendes ut fra prøven på overflater som vender mot detektoren har større sannsynlighet for å bli detektert, og dermed vil slike områder bli opplyst og man kan se topografien til prøven i bildene.

Tilbakespredte elektroner er elektroner som har gjennomgått elastisk spredning i prøven og slynget tilbake ut fra overflaten av prøven med tilnærmet samme energi som de hadde når de traff prøven. Disse elektronene gir et viktig signal for avbildning i SEM. Den relative mengden tilbakespredte elektroner er avhengig av den gjennomsnittlige atomnummer for sammensetningen i området. Mengden tilbakespredte elektroner øker med økende atomnummer. Når den innkommende elektronstrålen er rettet normalt på overflaten, vil mesteparten av de tilbakespredte elektronene komme ut tilnærmet normalt på overflaten. Dermed er detektoren for tilbakespredte elektroner festet rundt åpningen der elektronstrålen kommer inn i prøvekompartimentet. Detektoren er i de fleste tilfeller en SSD (Solid State Detector) som benytter elektronhull-pardannelse induisert i en halvleder av de høyenergetiske elektronene.

Røntgenstråling er som nevnt et viktig signal for kjemisk identifisering av partikler og områder i prøven. I en uelastisk spredning av et innkommende elektron kan et elektron fra de indre skallene (K, L eller M) i atomet slås ut og atomet blir ionisert og eksitert. Påfølgende deeksitering kan medføre emisjon av røntgenstråling. Røntgenstrålingen, som er karakterisk for hvert grunnstoff, detekteres med en EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer) som differensierer strålingen i et energispekter.

2.2.3. Bilder

SEM har en teoretisk oppløsning som er mye bedre enn lysmikroskopets oppløsning. Probestørrelsen til elektronstrålen kan være ned mot 2 nm hvis man ikke tar hensyn til

aberrasjoner, men med de forskjellige linseaberrasjonene ligger oppløsningen på ca. 3–10 nm[14]. Den reelle oppløsningen i SEM er ofte relatert til prøvekontrast. Prøvekontrast, C , blir gitt av ligningen

$$C = (S_{maks} - S_{min}) / S_{maks} \quad (2)$$

der S_{maks} og S_{min} er henholdsvis punktene med høyeste og laveste signal detektert i skanningen. For de fleste prøver produseres en prøvekontrast i området 0,01–0,10. Slike prøver vil ha en romlig oppløsning i området 200–20 nm[14].

I SEM er det flere forskjellige typer bilder man kan ta. De to som benyttes mest er bildet med sammensetningskontrast som dannes av tilbakespredte elektroner i en SSD, og bildet med topografisk kontrast som dannes av sekundærelektroner i en ETD. Det er også mulig å få et bilde som kombinerer signalene fra SSD og ETD, i tillegg er det mulig å stille inn SSD slik at en får topografisk kontrast fra tilbakespredte elektroner. Dette gjøres ved at signalene som dannes av halvsirkelene A og B trekkes fra hverandre ($A - B$), i stedet for å legges sammen ($A + B$) som i sammensetningsbilder.

2.2.4. Kjemisk mikroanalyse / Energidispersiv spektrometri

Kjemisk mikroanalyse av prøven kan som nevnt gjøres med EDS, som detekterer røntgenstrålingen fra prøvematerialet. I vår SEM³ er det montert en EDAX EDS, som styres ved hjelp av programvaren *Genesis EDAX V5.11*. I dette programmet kan man ta spektre og analysere dem. Programmet kan identifisere og kvantifisere grunnstoffene automatisk, men i noen tilfeller kan programmet ha problemer med å identifisere riktig grunnstoff som følge av liten energiforskjell mellom to topper.

Oppløsningen i et energispekter er avhengig av topputvidelsen fra detektoren som er målt til 150 eV for Mn $K\alpha$. Denne topputvidelsen oppstår på grunn av statistisk fordeling av antall

³ FEI Quanta 200 F

ladningsbærere som genereres av det innkommende fotonet, og av usikkerheten introdusert av termisk støy i forsterkningsprosessen[14].

Energitoppen vil ha form som en Gausskurve, og ved svært få tellinger kan det være vanskelig å bestemme nøyaktig posisjon til energitoppen på grunn av generell støy. Dermed er identifisering av små mengder vanskelig. I tillegg kan overlapping av energitopper gjøre identifisering vanskelig. Noen av de mindre toppene til Pb overlapper toppene til Ag. Dermed har Ag i noen tilfeller vist seg å være vanskelig å identifisere når det opptrer i små mengder sammen med Pb. Tabell 1 viser oversikt over toppene til Pb og Ag i energiområdet som er benyttet i de kjemiske analysene i denne oppgaven. PbM_2N_4 overlapper med Ag $L\alpha_1$ og $L\beta_1$ så ved svært lav mengde Ag i forhold til Pb så kan signalet fra Ag registreres som signal fra Pb. Det er topper tilhørende Pb ($L \approx 10\text{-}12\text{ keV}$) og Ag ($K \approx 22\text{ keV}$) ved høyere energier som lett kan skilles. Grunnen til at disse ikke benyttes er at energien som trengs i den innkommende elektronstrålen for å få god statistikk er for stor for instrumentet.

Tabell 1 – Energitoppene til Ag og Pb med energi i området som benyttes i de kjemiske analysene i oppgaven.

Ag			Pb		
Topp	Energi, keV	Relativ intensitet	Topp	Energi, keV	Relativ intensitet
Ll	2,633	3-6 %	Mz	1,839	3-6 %
Ln	2,806	2-3 %	$M\alpha$	2,342	100 %
$L\alpha_1$	2,983	100 %	$M\beta$	2,442	45-57 %
$L\beta_1$	3,149	35-57 %	$M\gamma$	2,652	1-3 %
$L\beta_2$	3,346	0-20 %	M_2N_4	3,124	0-2 %
$L\gamma_1$	3,518	0-8 %			
$L\gamma_2$	3,742	0-2 %			

Genesis EDAX V5.11 kan kjøre kjemisk analyse på flere måter, og i oppgaven er noen av disse metodene blitt benyttet. For å få gjennomsnittlig kjemisk sammensetning i en prøve tas et energispekter mens elektronstrålen skannes over området som man har avbildet. Der bilder som er dannet av tilbakespredte elektroner viser kontrastforskjeller kan det være ønskelig å finne ut kjemisk sammensetning i de forskjellige områdene. Dette kan gjøres ved å sette elektronstrålen til å fokusere på et punkt innenfor områdene mens det tas et energispekter, heretter kalt punkt-EDS. I programmet har man også muligheten til å foreta kjemisk linjeskann og kartlegging, for å se variasjon over henholdsvis en linje eller et område.

2.2.4.1. Linjeskann

Ved bruk av programvare (her *Genesis EDAX V5.11*), kan man velge en linje over prøven der en ønsker å måle den kjemiske sammensetningen. Dette gjøres ved at linjen deles opp i punkter og elektronstrålen er fokusert på hvert punkt i en gitt tid. I dette tidsrommet registrerer EDS-detektoren røntgenstrålingen fra prøven. Resultatene fra dette blir gitt som fraksjonen av teoretisk ren prøve av grunnstoffene en ønsker å registrere i hvert punkt. Dermed kan dette benyttes til å se konsentrasjonsendringer over et visst område, eller konsentrasjonen av partikler av en gitt type i prøven. I oppgaven er det ønsket å se etter forskjeller i Ag-konsentrasjonen over tverrsnittet i anodeplatene. Det antas at en eventuell forskjell er relativt liten. Siden gjennomsnittskonsentrasjonen av Ag skal være rundt 1,2 atom- %, vil det da ikke være mulig å se små endringer i konsentrasjonen gjennom skanningen. Årsaken til dette er oppløsningen i resultatene som er en gitt fraksjon på 0,01. Dermed kan konsentrasjonen av Ag-partikler som linjene treffer være et mål for fordelingen av Ag over tverrsnittet.

Hva som skal telles som Ag-partikler ble bestemt av hva som er et signifikant signal i forhold til bakgrunnsstøyen. I følge [14] så er et grunnstoff tilstede i analysen når signalet overstiger bakgrunnen med 3 ganger kvadratroten av bakgrunnsvariasjonen.

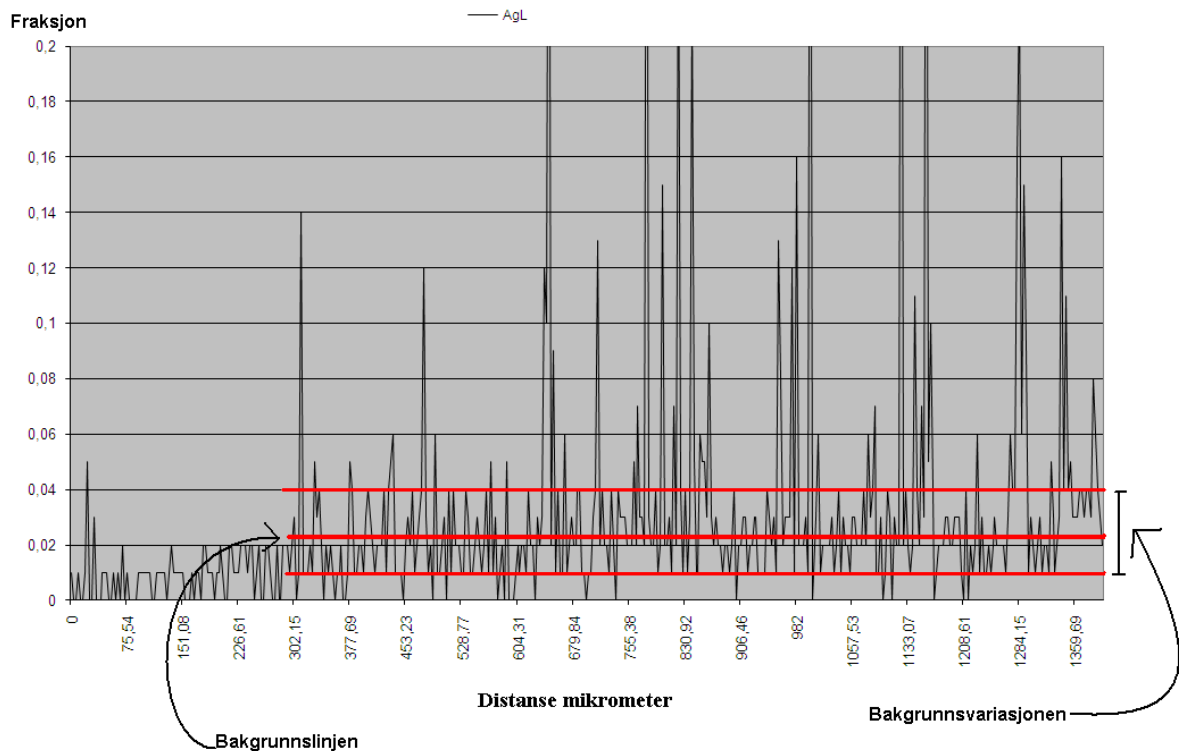
$$\text{Signal} \geq \text{bakgrunnslinjen} + \left[3 \cdot (\text{bakgrunnsvariasjon})^{\frac{1}{2}} \right] \quad (3)$$

Dette er blitt benyttet i analysen av linjeskann for å telle antall Ag-partikler. Før analyseringen ble det antatt at man kunne benytte fraksjonene 0,05 eller 0,10 som nedre

grenser for partikler. Men etter å ha sett nærmere på linjeskannene ble en nedre grense på 0,08 bestemt. Grunnen til at det er valgt å sette grensen til 0,08, er minimumshøyden for et signal skal anses som et signal i forhold til bakgrunn fra ligning (3). I eksperiment med telletid på 15 s ligger bakgrunnslinjen i overkant av 0,02 og den varierer med ca. 0,03. Dette gir

$$Signal \geq 2\% + \left[3 \cdot (3\%)^{\frac{1}{2}} \right] = 7,2\%$$

Figur 6 viser et utsnitt fra et linjeskann, og hvordan bakgrunnslinjen og variasjonen er satt. Her er de første 300 µm ikke tatt med fordi dette området var fra overflaten av anodeplaten som er påvirket av elektrolysen.



Figur 6 – Utsnitt av et linjeskann fra SEM, som viser hvor bakgrunnslinjen ligger, og hva som er bakgrunnsvariasjonen.

På grunn av den lave mengden Ag i platene var det usikkerhet omkring hensiktsmessig tidsforbruk per steglengde i linjen. Dermed kjørte vi også eksperimenter med telletid 60 s. Disse viser en lavere bakgrunnsvariasjon, men trendene i antall Ag-partikler er relativt lik. Dermed ble det ikke foretatt mange slike eksperiment pga. høy tidsforbruk på mikroskopet.

2.2.4.2. Kartlegging

Kjemisk kartlegging kan være et tidskrevende eksperiment, men som gir mye informasjon. Man velger et område på prøven som man ønsker å kartlegge, og så velger man hvilke grunnstoffer som skal kartlegges. I tillegg angir man oppløsningen på området (i antall punkter), telletid per punkt, og antall bilder som skal tas. Deretter vil elektronstrålen bli ført over området, og EDS-detektoren registrere røntgenstrålingen fra hvert punkt. Den karakteristiske røntgenstrålingen til grunnstoffene man har valgt registreres og plottes i et bilde for hvert grunnstoff. Når eksperimentet er ferdig, vil hvert bilde inneholde informasjonen om hvor et gitt grunnstoff befinner seg på prøveområdet. Intensiteten i bildet indikerer hvor grunnstoffet er tilstede i større eller mindre grad. Høyere intensitet indikerer høyere konsentrasjon av grunnstoffet. Dette kan utnyttes til å kartlegge hvor det er endringer i sammensetning, som f.eks. mellom Pb og PbO/PbO₂.

2.3. *Transmisjonselektronmikroskopi (TEM)*

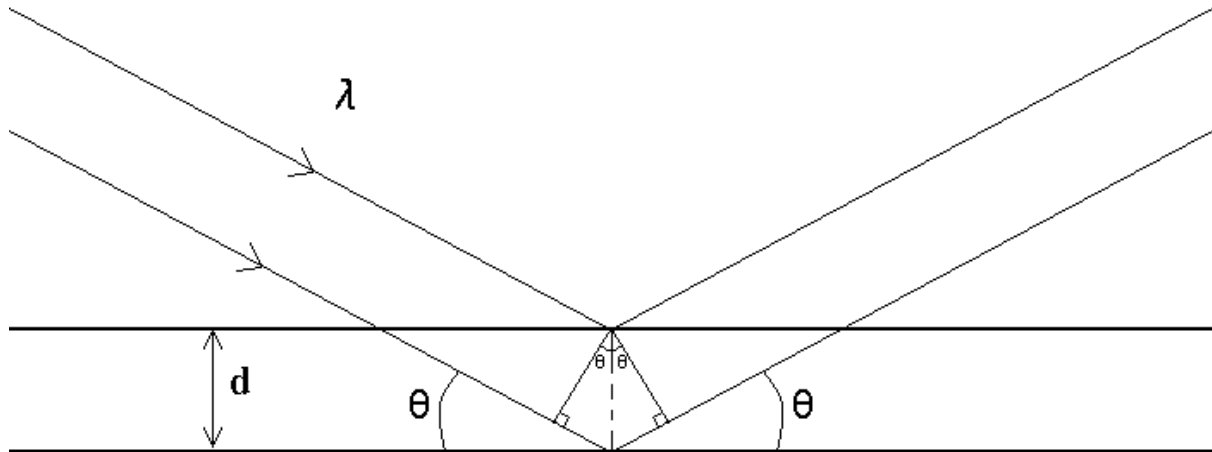
Transmisjonselektronmikroskopi (TEM) er i noen punkter likt skanning elektronmikroskopi, men også vesentlig annerledes. I SEM studeres overflaten til en prøve, mens i TEM studeres prøven ved at elektronene transmitteres gjennom prøven. I tillegg til bilder og EDS er muligheten for diffraksjon hovedårsak til bruk av TEM.

2.3.1. Diffraksjon

Braggs lov gir det geometriske forholdet mellom vinkelen på den innkommende strålingen og planavstand i krystallstrukturen som gir konstruktiv interferens for den spredte strålingen fra prøven. Braggs lov er som følgende

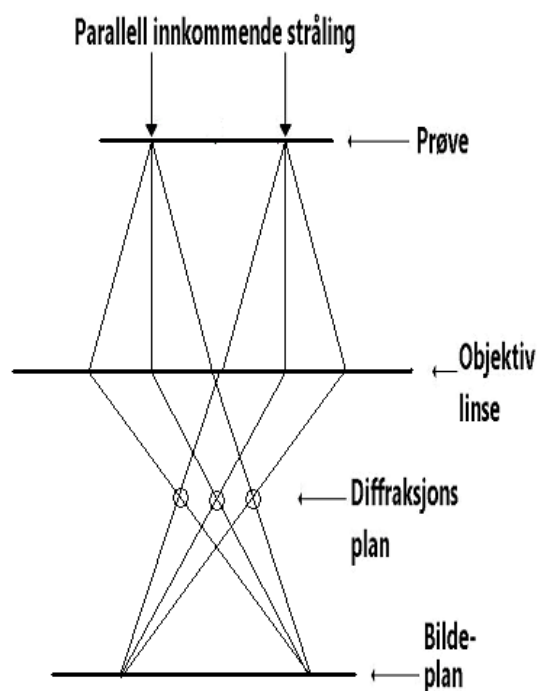
$$n\lambda = 2d \sin \theta \tag{4}$$

der n er et heltall, λ er bølgelengden til strålingen, d er planavstand i krystallstrukturen og θ er vinkelen mellom den innkommende strålingen og planet i krystallen. En skisse som illustrerer Braggdiffraksjon er gitt i Figur 7. Den ekstra avstanden strålingen som treffer det nederste planet forflytter seg må være lik et helt antall bølgelengder $n\lambda$ for å få konstruktiv interferens. Den avstanden er gitt som $2d \sin \theta$.



Figur 7 – Illustrasjon av Braggdiffraksjon.

Et enkelt strålediagram (Figur 8) kan vise hvordan elektronstrålen som spres fra krystallstrukturen i prøven samles i bilde- og diffraksjonsplanet med objektivlinsa. De elektronene som spres i samme retning møtes i diffraksjonsplanet, mens elektronene som spres fra samme punkt i prøven møtes i bildeplanet.



Figur 8 – Strålediagram for elektronstrålen etter prøven i TEM. Krystallstrukturen i prøven sprer elektronstrålen, de elektronene som spres i samme retning møtes i diffraksjonsplanet, mens de som spres fra samme punkt møtes i bildeplanet.

2.3.2. Instrumentering

Elektronstrålen som treffer prøven i TEM er parallell, i motsetning til fokusert på prøven i SEM. Det betyr at oppsettet for det elektronoptiske systemet er litt annerledes. Det benyttes de samme elektronkildene i TEM som i SEM. Linsene er elektromagnetiske linser.

Kondensorlinsesystemet forminsker elektronstrålen som kommer fra elektronkilden og sender den tilnærmet parallelt på prøven. Linsesystemene etter prøven benyttes til å projisere bilde- eller diffraksjonsplanet på en avbildningsenhet. Avbildningsenheten kan være en fluoriserende skjerm, en fotografisk film eller et kamera. Den fluoriserende skjermen benyttes i forberedende undersøkelser av prøven, mens filmen og kameraet gir bilder, som kan brukes til senere analyser.

2.3.3. **Bruk av TEM i oppgaven**

Med vårt instrument⁴ kan man ta bilder, elektrondiffraksjon og spektrometri. Bildene tatt i TEM er noe annerledes enn bilder tatt i SEM. For å få kontrast i bildet må det settes inn en apertur i diffraksjonsplanet, som kalles objektiv apertur. Dette kan gjøres på to måter. En kan sette aperturen slik at kun elektroner som fortsetter tilnærmet rett frem etter prøven danner bildet, såkalt lysfeltbilde (LF). I et lysfeltsbilde vil områder i prøven som sprer elektronene mye bli mørkere, og områdene hvor elektronene stort sett går tvers igjennom bli lysere. Aperturen kan også settes rundt et spesielt diffraksjonspunkt, og da vil kun elektroner som spres gjennom dette punktet danne bildet, såkalt mørkfeltbilde (MF). I et mørkfeltsbilde vil områder som sprer elektronstrålen til det gitte punktet i diffraksjonsplanet fremstå som lysere. I tillegg kan bilder tatt i TEM ha en større forstørrelse enn bilder tatt i SEM.

Muligheten for elektrondiffraksjon er hovedgrunnen for bruk av TEM kontra SEM i denne oppgaven. Diffraksjonsmønsteret er karakteristisk for en gitt krystallstruktur, og dermed kan man beregne planavstand og gitterkonstant til prøvematerialet. Diffraksjonsmønsteret til en krystallstruktur er i utgangspunktet tredimensjonalt, mens avbildningssystemet er todimensjonalt. For å kunne bestemme strukturen må man vippe prøven i elektronstrålen og ta diffraksjonsbilder i forskjellige vinkler. I tillegg kan det være nyttig å få diffraksjonsplanet fra et gitt område i stedet for hele prøven på en gang, hvis prøven består av flere faser. Dette oppnås ved å sette inn en apertur (SAD- "selected area diffraction" apertur) i bildeplanet slik at kun elektroner spredt fra det gitte område treffer avbildningsenheten.

Spektrometri gjøres med EDAX EDS, på samme måte som i SEM, men i TEM er det kun blitt benyttet til å identifisere grunnstoffene i prøven. Kjemisk analyse gjøres i TEM på det utsnittet av prøven elektronene treffer. Ønskes røntgenstråling kun fra et punkt må elektronstrålen fokuseres på dette punktet. Slik kan man separere de forskjellige partiklene i prøven.

⁴ Jeol JEM 2000FX

2.4. Røntgendiffraksjon (XRD)

Røntgendiffraksjon (XRD) er en metode for å identifisere faser og bestemme krystallstruktur i prøvematerialet. I oppgaven ble det benyttet pulverrøntgendiffraksjon til å identifisere sammensetningen i belegget som har lagt seg på anodeplatene under elektrolysen.

2.4.1. Instrumentering

Et røntgendiffraktometer består av en røntgenkilde, diffraksjonsoppsett og en røntgendetektor. Røntgenstrålingen genereres i et røntgenrør ved at et metall (hos oss Cu) blir skutt på med elektroner slik at atomene eksiteres. Ved deeksitasjon sendes ut røntgenstråling hvor mesteparten av strålingen kommer med gitt bølgelengde. Røntgenstrålingen går gjennom en monokromator enten før strålingen sendes mot prøven, en såkalt primærmonokromator, eller før strålingen treffer detektoren, en såkalt sekundærmonokromator. I monokromatoren filtreres andre bølgelengder enn den ønskede bort.

2.4.2. Bruk av XRD i oppgaven

Vårt diffraktometer⁵ er satt opp med en Bragg-Brentano geometri. Under eksperimentet er det prøven som roterer med vinkel θ i forhold til den innkommende røntgenstrålingen, og detektoren roterer da 2θ for at eksperimentet skal oppfylle Braggs lov.

Resultatene fra eksperimenter registreres i diffraktogrammer som viser intensitet for strålingen som funksjon av vinkel 2θ . Til alle prøver har vi tilsatt silisium som intern standard for å kunne kalibrere diffraktogrammet. Diffraktogrammene er i denne oppgaven blitt analysert ved hjelp av programmet *EVA v13.0.0.3* fra Bruker AXS. I programmet brukes en

⁵ Siemens D5000 X-Ray Diffractometer

database⁶ av tidligere identifiserte faser, som diffraktogrammet kan sammenlignes mot. Uten å spesifisere noe så kan det komme opp mange forskjellige forslag til sammensetninger, som passer delvis til diffraktogrammet. Hvis man vet at prøven inneholder noen spesielle grunnstoffer, kan man begrense søket i databasen med disse. Dette gjør at vi relativt enkelt kan finne ut om belegget på anodeplatene f.eks. inneholder bly, blyoksid eller andre forbindelser.

⁶ PDF-2 (2007) fra ICDD

2.5. Instrumenter

Under masteroppgaven er det benyttet forskjellige instrumenter i forbindelse med prøvepreparering og undersøkelser. Tabell 2 gir en oversikt over disse instrumentene og deres funksjon.

Tabell 2 – Oversikt over instrumenter benyttet i det eksperimentelle arbeidet.

Navn:	Bruksområde / funksjon:
Reichert-Jung, MeF3	Mikroskop for reflektert lys
Olympus C-50 ZOOM	Ekstern kamera til <i>Reichert-Jung, MeF3</i>
Olympus SZH	Stereomikroskop med kamera
Struers DAP-V, DAP-U og Planopol-2 med Pedemax-2	Slipemaskiner for prøvepreparering til lysmikroskopi, SEM og TEM
Struers Lectropol-5	Elektropolering av prøver til lysmikroskopi og SEM
EMITECH K950X	Karbonpådamper for prøvepreparering til SEM
Gatan Precision Ion Polishing System Model 691	Ioneetsing av prøver til TEM
Siemens D5000 X-Ray Diffractometer	Røntgendiffraktometer
FEI Quanta 200 F	Skanning elektronmikroskop (SEM)
Jeol JEM 2000 FX	Transmisjonselektronmikroskop (TEM)

3. Prøvepreparering

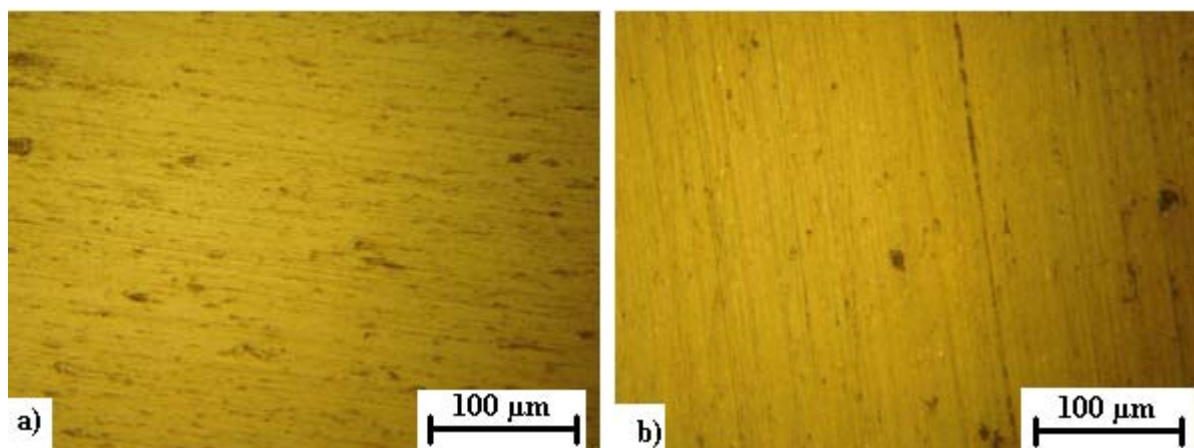
Her beskrives det hvordan prøvene er preparert til de forskjellige eksperimentelle teknikkene i denne oppgaven.

3.1. Preparering av prøver til lysmikroskopi og SEM

Pb er kjent som et vanskelig materiale å bearbeide metallografisk[15]. Den høye duktiliteten og den lave hardheten utgjør et problem i seg selv. I tillegg kan det lett skje en rekrytallisering som ødelegger opprinnelig kornstruktur. Tilsetningen av Ag gjør ikke bearbeidingen lettere. Ag har høyere hardhet og er elektrokjemisk forskjellig fra Pb. Derfor er det brukt mye tid på å finne de beste prøveprepareringsmetodene for å få frem kornstruktur og fordeling av Ag i materialet, med de instrumentene vi har tilgjengelig.

Det ble startet med å benytte enkel mekanisk sliping og polering for duktile og bløte prøver fra Metalog Guide[16] fra Struers⁷, men dette gav ingen gode resultater fordi SiC-partikler fra slipepapiret setter seg i overflaten til Pb. Det ble derfor prøvd å benytte henholdsvis stearin og fast såpe på slipepapiret for å fange opp løse SiC-partikler, se Figur 9. Dette hjalp noe, men det legger seg fortsatt partikler i overflaten, mer i prepareringen med stearin. Når det først legger seg partikler i overflaten vil disse være med til neste prepareringstrinn og ødelegge dette.

⁷ Struers A/S, Pederstrupvej 84, 2750 Ballerup, Denmark, www.struers.com



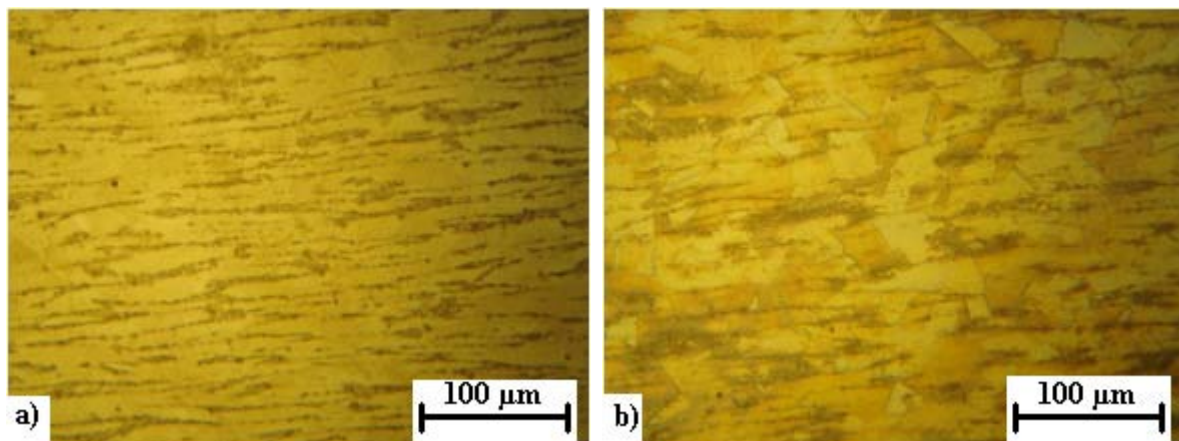
Figur 9 – Bilder fra lysmikroskop av prøver etter sliping med fineste slipepapir (#4000) med hhv. stearin og såpe. De mørke flekkene er i hovedsak SiC-partikler som har satt seg i overflaten under prøveprepareringen.

Siden overnevnte resultater ikke var tilfredsstillende, ble mer spesialisert litteratur konsultert[15, 17-20]. Med utgangspunkt i [19] og modifisering med [20] ble det utført mekanisk sliping på SiC-papir med påfølgende kjemisk polering⁸ og etsing⁹. Poleringen ble foretatt på poleringsduk¹⁰, og etsemiddelet ble dryppet på overflaten og latt ligge i ca. 2 min. Dette gav resultater som tydelig viser de sølvrike områdene og noe kornstruktur i Pb-fasen, se Figur 10. På grunn av at Pb rekrystalliserer lett[19], er det usikkert om denne strukturen er den opprinnelige eller et resultat av prøveprepareringen. Figur 11 viser et bilde fra SEM tatt med sekundærelektrondetektoren av samme prøve. Her ser man sølvrike området som lyse streker, de stikker opp fra overflaten fordi Ag ikke blir etset i like stor grad som Pb av etsemiddelet. I tillegg ses antydninger til kornstrukturen i Pb.

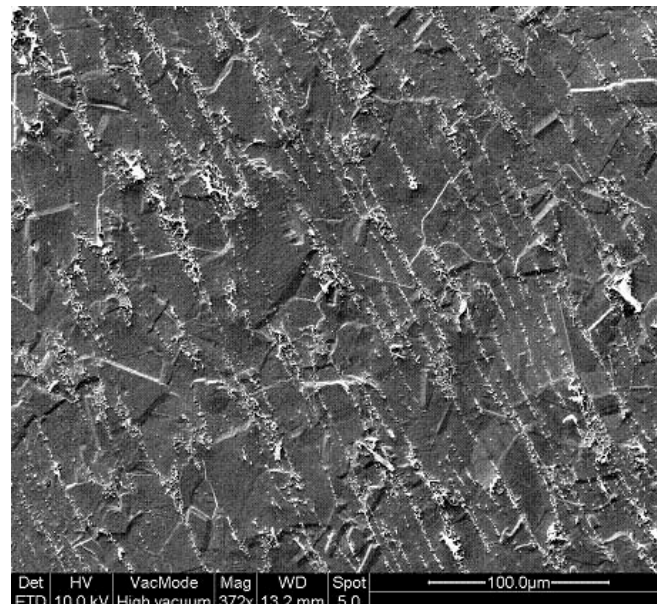
⁸ Kjemisk poleringsmiddel: 2 deler eddiksyre, 1 del 30 % H₂O₂, 1 del glyserol

⁹ Etsemiddel: 15 g sitronsyre, 9 g ammonium molybdat, 80 mL ionebyttet vann

¹⁰ Struers Chem-duk



Figur 10 – Bilder fra lysmikroskopet av prøve som er mekanisk slipt, med påfølgende kjemisk polering og etsing, a) prøven etter poleringen, b) prøven etter kjemisk etsing. (Områdene er ikke den samme)



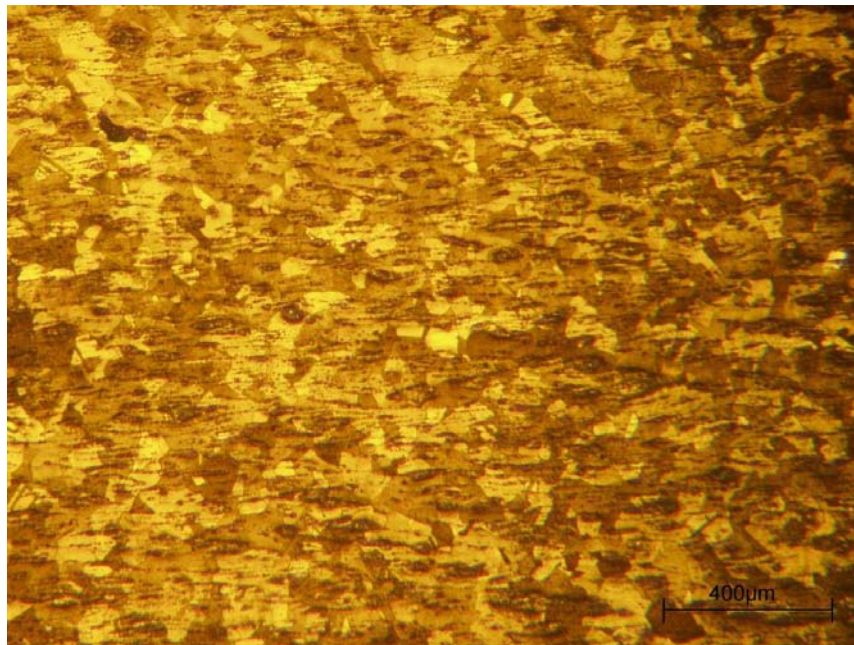
Figur 11 – Bilde tatt i SEM gitt av sekundærelektroner av samme prøve som avbildet i Figur 10.

I [15] foreslås dreining istedenfor mekanisk sliping for å redusere antall prepareringstrinn, men pga. tilgjengelig instrument ble det valgt å prøve denne prepareringsmetoden med fresing¹¹. Fresing med dobbelskjærfres river ut deler fra overflaten. Dermed gikk vi over til enkeltskjærfres¹², som skal være mer skånsom for prøven, og det gav jevnere overflate.

¹¹ Fresing er utført ved instrumentverksted, Fysisk institutt, UiO

¹² Fres for bløte prøver: *Taegutec PER-AL K10*. Innstillinger: 175 o/min, x = 13 mm/min og z = 0,50 mm + 0,10 mm.

Kjemisk etsing av denne prøven fikk frem kornstrukturen og sølvstripene, se Figur 12. Yewko og Marshall[15] viser at rekrySTALLISERING pga. deformasjon fra prepareringen skjer over tid. Derfor ble forsøkt å foreta den kjemiske etsingen raskt etter fresing, men dette gav samme kornstruktur som i Figur 12. Det er mulig at fresetiden er for langsom, slik at prøven får startet rekrySTALLISeringen før vi når å etse prøven. Øking av fresehastigheten skaper for øvrig samme problemer som fresing med dobbeltskjærfres. Det kan også være at rekrySTALLISeringen er fra et tidligere steg, eller at kornstrukturen som observeres er den reelle fra produsenten.



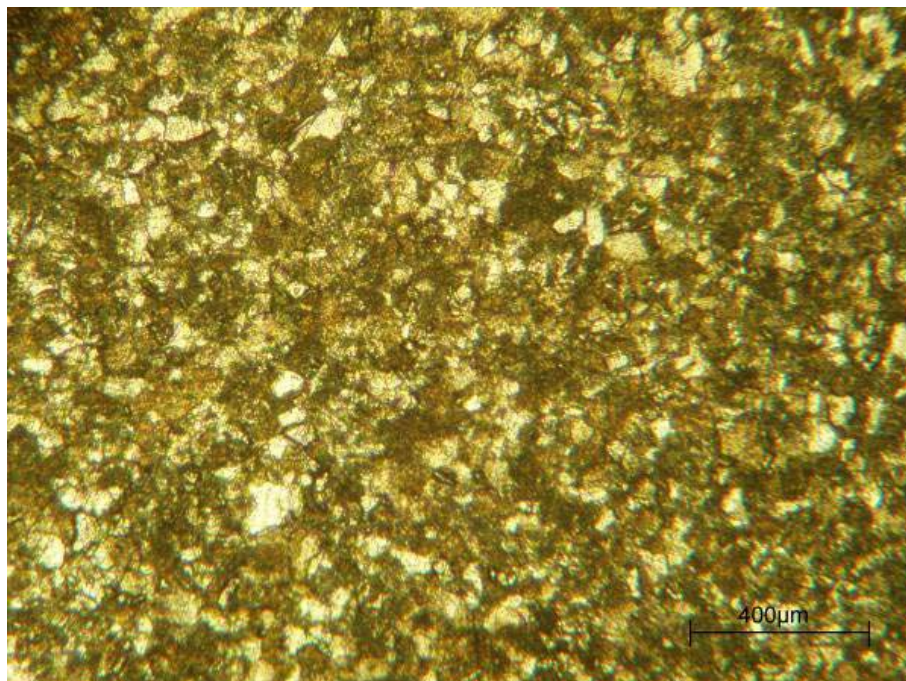
Figur 12 – Bilde fra lysmikroskopet av prøve som er frest med enkeltskjær, med påfølgende kjemisk polering og etsing. Kornstrukturen er fremtredende som kontrastforskjeller mellom korn i forskjellig orientering. Sølvstripene er også tydelige i lysmikroskopet, men ikke like lett å se av bildet, de er horisontale og kan antydes som mørke striper.

På grunn av mulig rekrySTALLISERING ved mekanisk preparering ble det prøvd elektroplering[18]. Dette lyktes ikke med vårt utstyr¹³ og dermed ble elektroplering forkastet som prepareringsmetode.

Det ble observert at prøveoverflatene oksiderer lett, og blir litt grå og matt. Dermed prøvde vi å rengjøre overflaten ved hjelp av NaOH-løsning ($\text{PbO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_4(\text{aq})$). Dette gjorde

¹³ Struers Lectropol-5

overflaten på en eldre prøve blank og skinnende. På bakgrunn av dette bestemte vi oss for å vaske prøveoverflaten med NaOH etter hver kjemisk polering og kjemisk etsing. Den siste kjemiske etsingen får frem strukturen i Pb-fasen. I motsetning til tidligere resultater, der vi så tydelige forhøyninger av sølvrike området (sorte striper i Figur 12), ser en antydning til korn i forskjellige orienteringer (fra hvit gjennom brun til sort i Figur 13).



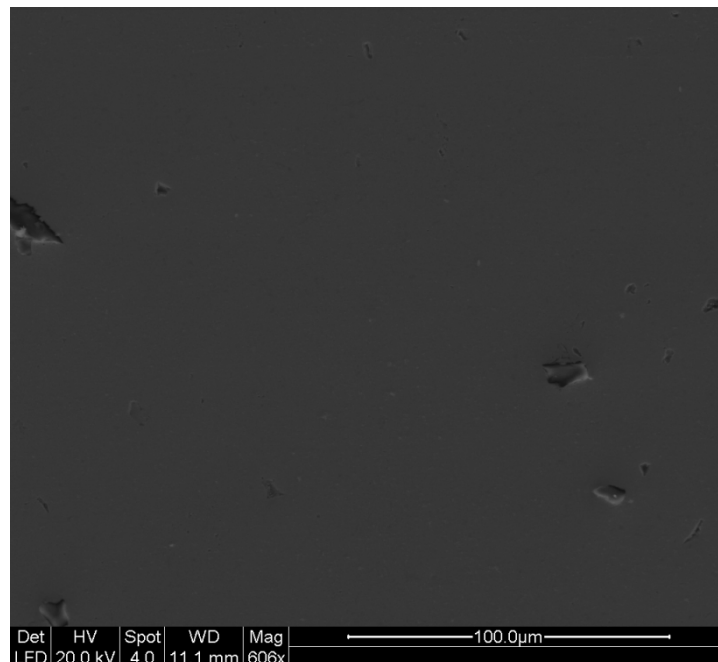
Figur 13 – Bilde tatt i lysmikroskopet der overflaten er rensert med NaOH(aq) etter kjemisk polering og etsing. Kornstrukturen i Pb er synlig med hvit, brune og mørke korn.

Etter disse uttestingene kontaktet vi Struers for å høre hvordan de ville gått frem med prepareringen. Vi fikk svar om å benytte deres automatiserte program¹⁴ for mekanisk sliping og polering av blylegeringer. Dermed tilpasset vi denne metoden til vår halvautomatiske maskin¹⁵, ved å tilsette *DP-Spray/DP-Red* og *OP-S* manuelt. Vårt instrument har ikke muligheten for motsatt rotasjon på prøveholder og poleringsduk, så i det siste trinnet kjøres det med rotasjon i samme retning. Denne metoden gir en jevn plan overflate, foruten SiC-partikler som har satt seg i overflaten. Det ble prøvd å benytte ultralydbad for å bli kvitt SiC-partiklene, uten at det hjalp nevneverdig. Siden kornstrukturen i Pb ikke kom frem etter den mekaniske poleringen, se Figur 14, ble prøven etset med det kjemiske etsemiddelet⁹ og

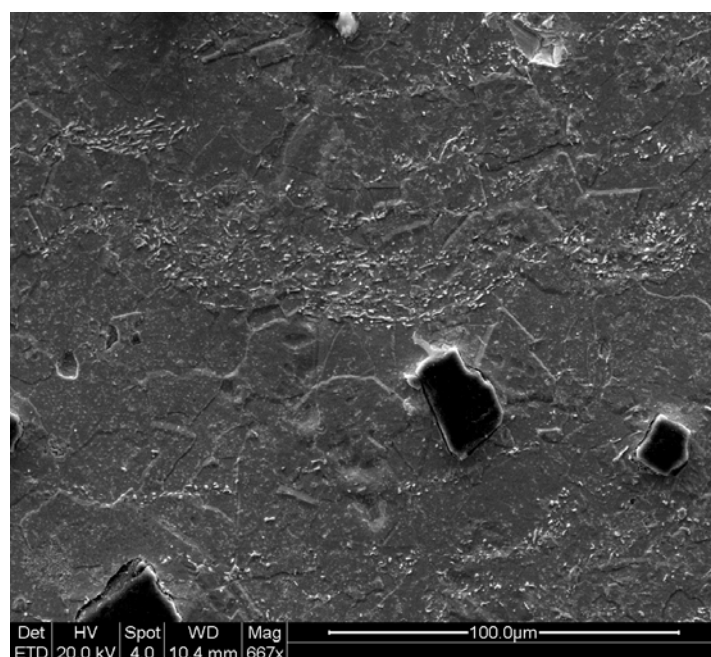
¹⁴ <http://www.struers.com/modules/emetalog> : Metode: 1701, Siste nedlasting: 19.1.2010 kl 11:30

¹⁵ Struers Planopol-2 med Pedemax-2

vasket med NaOH. Dette ga områder med delvis kornstruktur og noen utstikkende Ag-partikler, se Figur 15.



Figur 14 – Bilde tatt i SEM med sekundærelektroner av prøve som er mekanisk slipt og polert (halvautomatisk). Det ses ingen topografi i prøveoverflaten, foruten SiC-partikler som har satt seg i prøveprepareringen.



Figur 15 – Bilde tatt i SEM med sekundærelektroner av etset prøve, etter mekanisk polering. Her ses topografi i forbindelse med noe kornstruktur og utstikkende sølvrike faser. Lyse prikker inneholder mer Ag. Sorte partikler er SiC fra prøveprepareringen.

Etter å ha vurdert alle prøveprepareringsmetodene kom vi frem til at 3 forskjellige metoder gav overflater med tilfredsstillende resultat til forskjellige formål:

- Metode 1: Kornstruktur i bly

Prøvene ble støpt inn i plast før sliping, for å få lik form på alle prøver som skal festes i den halvautomatiske slipemaskinen. For å få frem kornstrukturen i blyet og valsestrukturen ble det benyttet halvautomatisk mekanisk sliping på SiC-papir med et tynt vokslag¹⁶. Vokslaget er påsatt for å ta opp løse SiC-partikler slik at de ikke skal sette seg i prøveoverflaten. Det prepareres 6 prøver med diameter på 30 mm samtidig. Etter sliping ble det foretatt kjemisk polering med blandingen 2 deler eddiksyre, 1 del hydrogenperoksid og 1 del glyserol. Prøvene ble polert på poleringsduk¹⁰ i ca. 30 sek, med instrumentet stilt inn på 150 omdreininger per minutt og 60 kp trykk. Deretter ble prøvene vasket i NaOH-løsning og etset med molybdat-løsning⁹. Molybdat-løsningen ble dryppet på prøveoverflaten og vasket bort med vann etter 20 sekunder. Karbon ble dampet på for ikke å skape oppladning på overflaten i SEM pga. innstøpningsplasten.

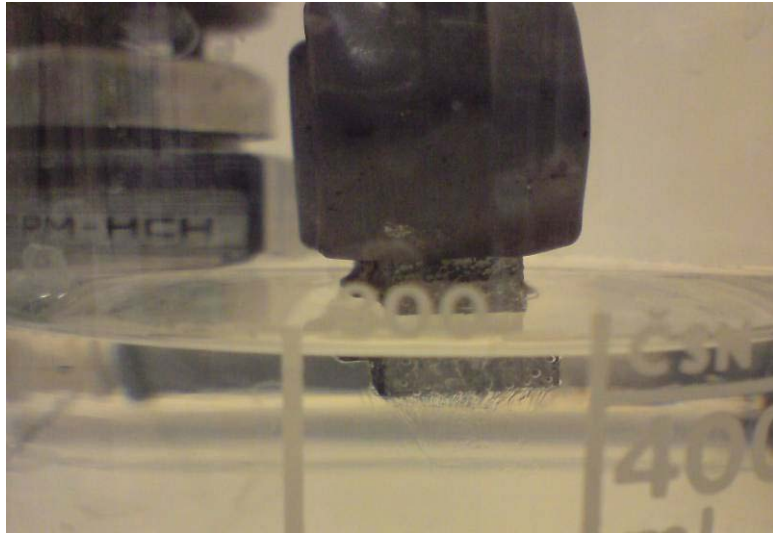
- Metode 2: Plan prøve til EDS-analyser

For å kunne gjøre gode EDS-analyser trengs en plan overflate. Dette oppnås ved halvautomatisk mekanisk sliping og polering etter modellen fra Struers database på internett¹⁴.

- Metode 3: Ag-struktur i anodeplaten

For å få Ag til å stikke ut av overflaten, og dermed bli godt synlig i SEM, ble fresing benyttet som grunnpreparering. Deretter ble prøvene senket ned i en løsning med 5 % hydrogenperoksid og 5 % eddiksyre i vann. Prøvene ble senket ned loddrett med overflaten ned mot løsningen, se Figur 16. Etter ca. 1 min. ble prøvene tatt ut og vasket forsiktig med vann og NaOH.

¹⁶ Removable adhesion wax fra Struers



Figur 16 – Bilde av prøvebit som er senket i vandig løsning av 5 % H_2O_2 og 5 % eddiksyre, for å etse frem Ag i overflaten. Prepareringsmetode 3.

3.2. *Preparering av prøver til TEM*

En prøve til transmisjonselektronmikroskopi skal være plan og tynn. For å lage en plan prøve blir prøvebiten støpt inn i gjenoppløselig plast¹⁷, og mekanisk planslipt. Plasten er løselig i aceton, så etter slipingen løses plasten opp. Den planslippede prøven blir så festet med den plane overflaten mot en aluminiumskloss. Deretter blir prøven mekanisk slipt fra andre siden. Når prøven er tilstrekkelig tynn, omtrent 1–2 mm, løsnes den fra aluminiumsklossen. For at en prøve skal passe i prøveholderen til instrumentet må prøven festes på en kobberring. Så kobberringer blir limt på den planslippede tynne prøven, og deretter skjæres prøvene til med skalpell rundt kobberringene. Disse prøvene festes så på glasstav for videre sliping/polering til ca. 30 µm tykkelse. Deretter benyttes en ioneetser¹⁸ for å lage et hull midt i prøven. Rundt hullet er prøven tynn nok til at elektroner kan passere igjennom med få vekselvirkninger. Dette området er egnet for transmisjonselektronmikroskopi.

3.3. *Preparering av prøver til XRD*

Til røntgendiffraksjon er det tatt prøver fra anodeskallet og produkter som ligger på overflaten av anodeplatene. Prøvene blir knust i morter for å få et fint pulver. Deretter blir det tilsatt silisium(Si) som intern standard. Pulveret overføres så til en glassplate på prøveholder. Ved å tilsette en dråpe etanol fordeles pulveret jevnt utover glasset, og prøven er klar til røntgendiffraksjon.

¹⁷ Demotec 33,

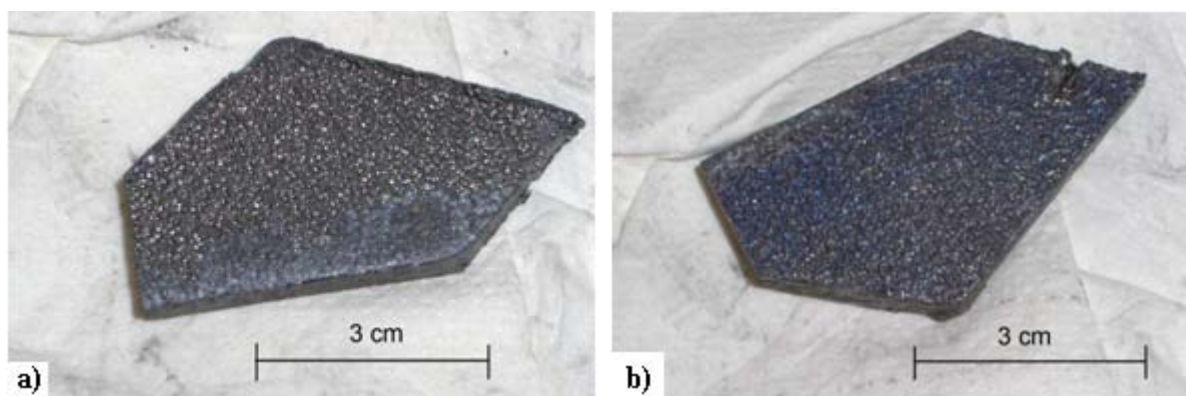
Demotec, Siegfried Demel, Brentanostraße 22, 61130 Nidderau, Tyskland
<http://www.metallografie.demotec.de/>

¹⁸ Gatan Precision Ion Polishing System Model 691

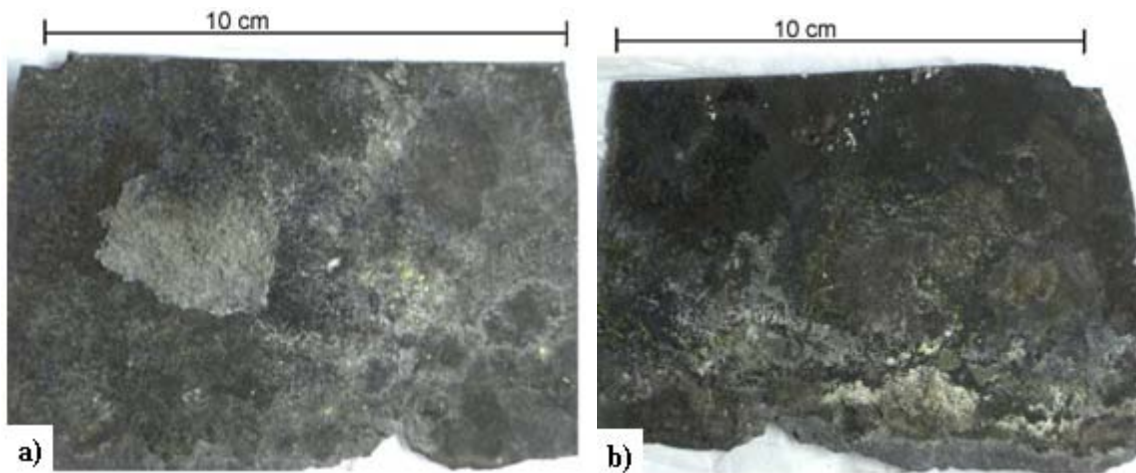
4. Resultater

4.1. Anodeplatene

Overflaten til anodeplatene er svært forskjellig før og etter de har vært i elektrolysen. Figur 17 viser overflaten til begge sidene av en ubrukt anodeplate. På denne prøvebiten ser det ut til at den ene siden har en sølvaktig glans (a), mens den andre siden har en blålig glans (b). Det ble undersøkt nærmere og funnet at blåfargen kan være på begge sidene av anodeplatene. Fargeforskjellene varierer fra plate til plate og er ikke uniform. I tillegg er det synlig i Figur 17 en forskjell i overflaten nær kanten som er kuttet med plasmabrenner. I Figur 17a) er dette synlig som et lyseblått område i nederste kant. Figur 18 viser hvordan en brukt anodeplate, som er bøyd, ser ut på innsiden (a) og utsiden (b) av bøyningen etter vasking. Vasking fjerner anodeskallet av MnO_2 som legger seg på platene i prosessen.

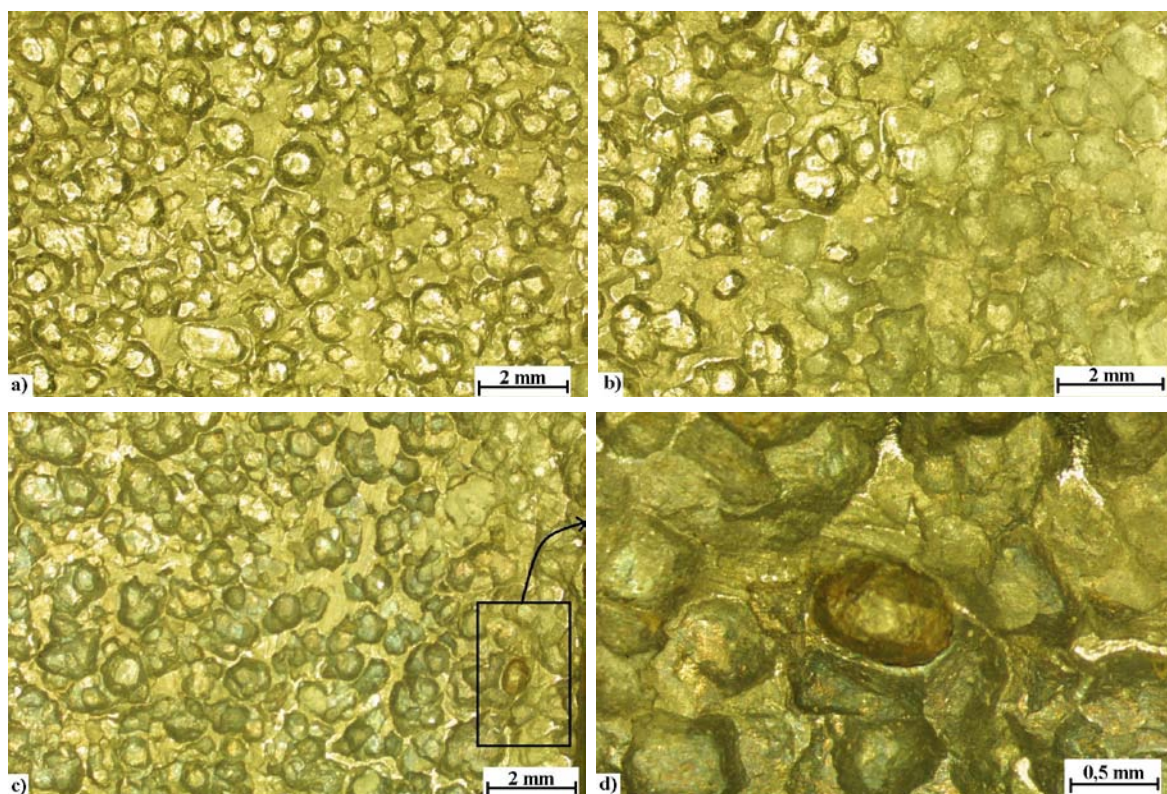


Figur 17 – Bilde av en prøvebit fra en ubrukt anodeplate, sett fra begge sidene. a) bilde av siden som viste en sølvaktig glans og et lyseblått område langs nederste kant, b) bilde av siden som viste mer blålig glans.



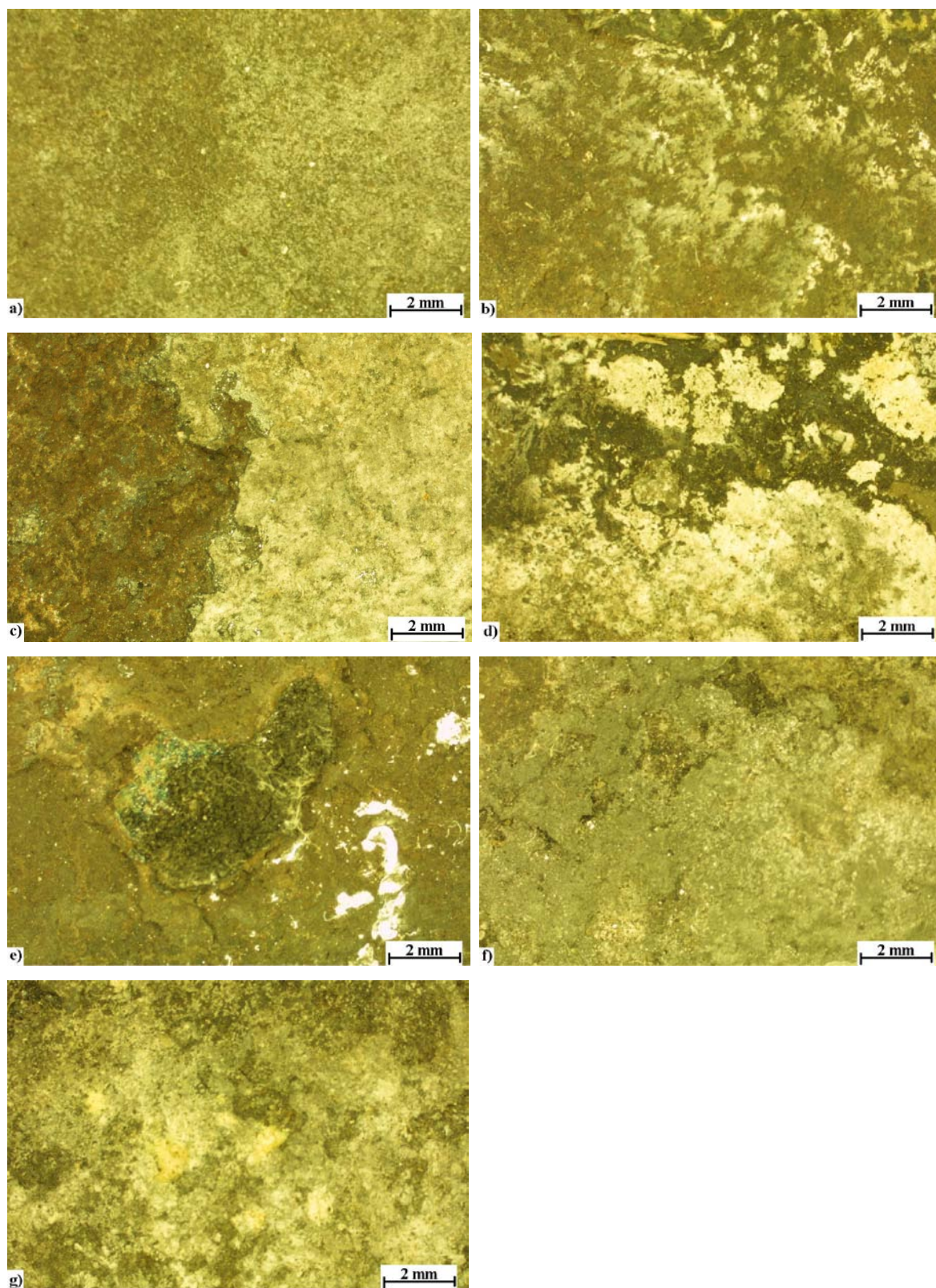
Figur 18 – Bilder av en prøvebit fra en brukt anodeplate som er bøyd. a) bilde som viser innsiden av bøyningen, b) bilde som viser utsiden av bøyningen.

Figur 19 viser bilder av overflaten til den ubrukte anodeplaten tatt med stereomikroskop. Dette er ikke stereoskopiske bilder, men de er tatt ved undersøkelser i et stereomikroskop. I Figur 19 ses hvordan sandblåsing har satt tekstur til overflaten, og en stålkule henger fortsatt fast i platen. I tillegg ses forskjeller i overflaten fra det sølvaktige området til det blålige området, og ut mot kanten som er kuttet med plasmabrenner. Figur 19a) viser overflaten til området som har en sølvaktig glans, her ser man tydelige groper etter sandblåsing. Figur 19b) viser overgangen fra området med sølvaktig glans til området nær kanten som er kuttet med plasmabrenner. Der så det ut til at sandblåsing ikke hadde laget like tydelige og dype groper som lengre inn på platene. Figur 19c) viser overflaten på området som viste en blålig glans, det er synlig at gropene etter sandblåsing er litt avrundet og ikke like markant. Den blålige glansen kommer mest sannsynligvis av et oksidsjikt som har dannet seg på overflaten av anodeplatene. I høyre kant av dette bildet kan man se en partikkel som sitter fast i overflaten. Figur 19d) er et bilde av denne partikkelen med større forstørrelse, og dette er nok ei stålkule som har satt seg fast i overflaten under sandblåsing.



Figur 19 – Bilder av en ubrukt anodeplate, som er tatt ved undersøkelser i stereomikroskop. a) tekstur etter sandblåsing på den sølvaktige siden i Figur 17, b) overgangen til annen tekstur nær kanten kuttet med plasmabrenner, c) tekstur etter sandblåsing på den blålige siden i Figur 17, d) nærbilde av stålku­le som har satt seg fast under sandblåsing, også synlig til høyre i c).

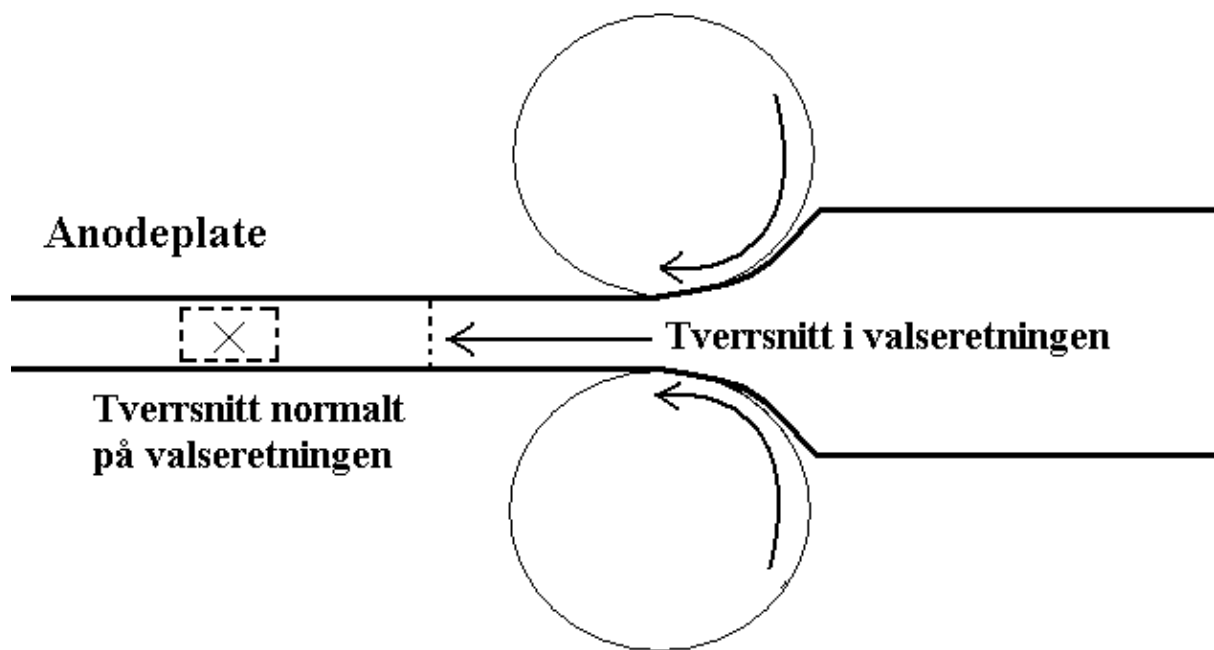
Figur 20 viser flere bilder tatt med stereomikroskop av en brukt anodeplate som er bøyd. De to første bildene (a-b) viser henholdsvis innsiden og utsiden av platen, i forhold til bøyningen. Deretter følger to bilder (c-d) av et hvitt materiale som har lagt seg på overflaten, henholdsvis på innsiden og utsiden av platen. Det ble også observert noen sorte forhøyninger på platen, og et bilde av en slik forhøyning er gitt i Figur 20e). Neste bilde (f) er av kanten på platen, som arter seg på en annen måte enn resten av prøven(jf. nederste kant i Figur 18b). Det siste bildet (g) er av et område med et gult materiale som fantes på innsiden av platen. Det er foretatt røntgendiffraksjon på de forskjellige materialene funnet på overflaten av prøven, disse er gjengitt senere (Kapittel 4.5).



Figur 20 – Bilder tatt ved undersøkelser i stereomikroskopet av en brukt bøyd anodeplate. a) innsiden av bøyingen, b) utsiden av bøyingen, c) hvitt materiale på innsiden, d) hvitt materiale på utsiden, e) sort forhøyning på utsiden, f) området nær kanten av platen, g) gult materiale på overflaten.

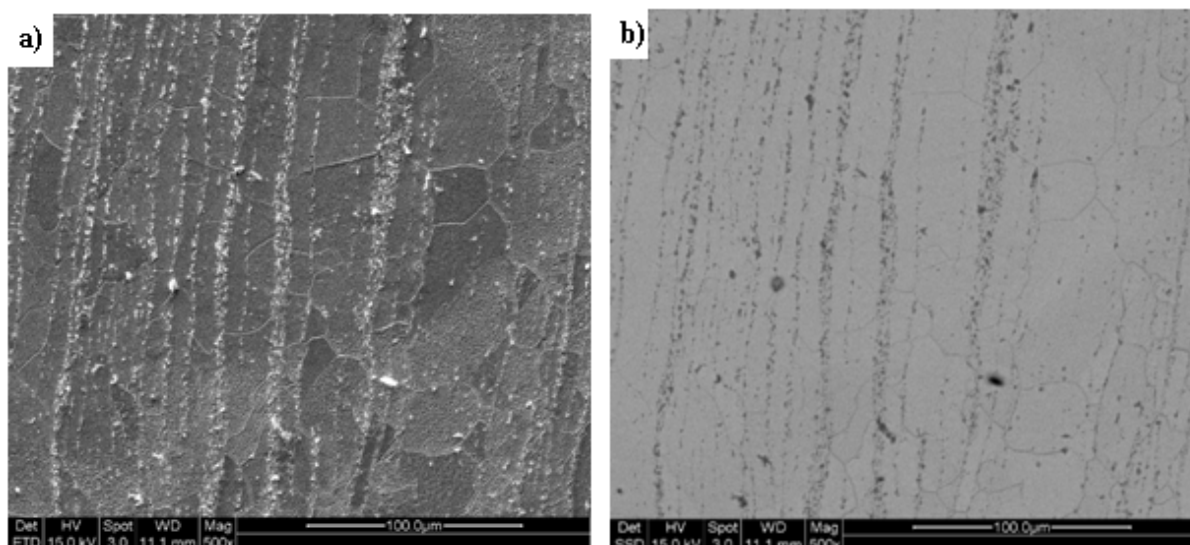
4.2. SEM

To forskjellige tverrsnitt av hver prøve er preparert til undersøkelser i SEM og lysmikroskopet, hvor bildene av disse er tatt normalt på valseretningen, og i valseretningen. Alle prøver som er preparert er oppført i Vedlegg A. Figur 21 viser hva som i denne oppgaven defineres som tverrsnitt i valseretningen, og hva som defineres som tverrsnitt normalt på valseretningen.



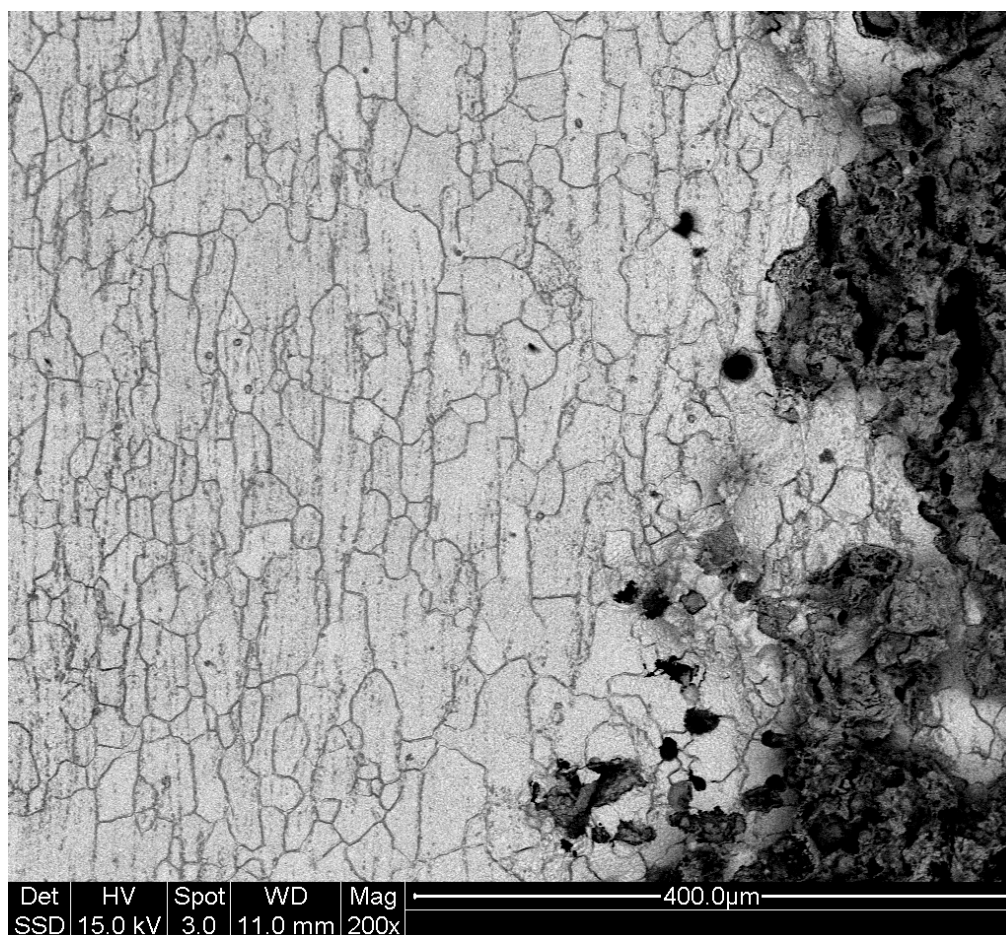
Figur 21 – Skisse som viser hva som i denne oppgaven defineres som tverrsnitt i valseretningen og normalt på valseretningen.

Figur 22 viser bilder av et tverrsnitt i en brukt anodeplate som er bøyd. Bildene av tverrsnittet er tatt normalt på valseretningen. Figur 22 a) viser bilde gitt av sekundærelektroner, som viser topografien i tverrsnittet. Figur 22b) viser et bilde gitt av tilbakespredte elektroner, som viser forskjeller i kjemisk sammensetning. De lyse stripene som er å se i topografibildet gir mørk kontrast i bilde som viser kjemisk sammensetning. Det betyr at det gjennomsnittlige atomnummeret i disse stripene er lavere enn for hovedmaterialet i tverrsnittet. Ved EDS er det funnet at sølvinnholdet i stripene er høyere enn i hovedmaterialet. Dermed blir stripene heretter referert til som sølvrike striper. I begge bildene kan man også se antydninger til kornstrukturen i blyet.



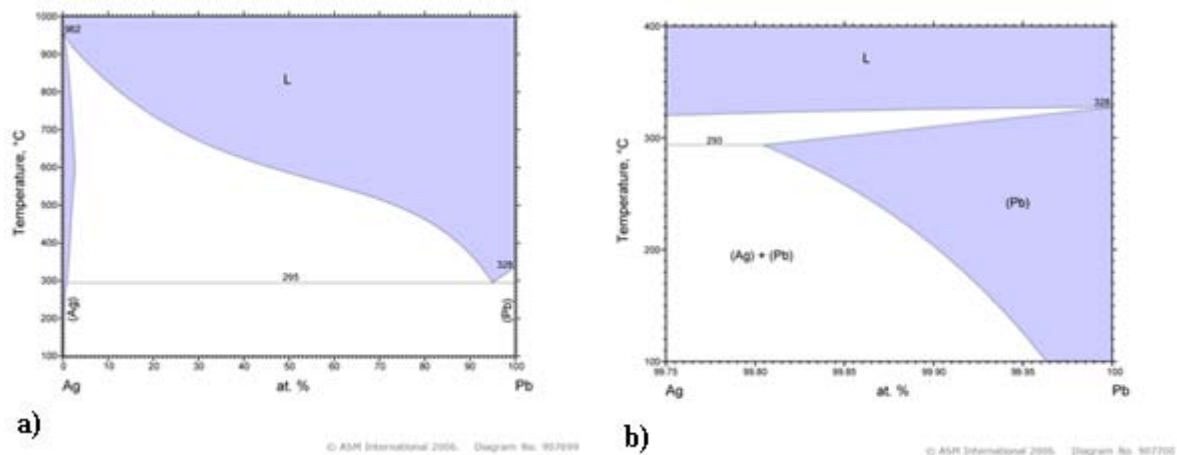
Figur 22 – Bilder av en brukt anodeplate, som er bøyd, normalt på valseretningen. a) bilde gitt av sekundærelektroner i SEM, som viser topografi, b) bilde gitt av tilbakespredte elektroner i SEM, som viser kjemisk sammensetning. Prepareringsmetode 1.

Ved å endre på kontrastinnstillingene for signalet for tilbakespredte elektroner ble korngransene i blyet mer fremtredende. Figur 23 viser et av bildene tatt med endret kontrast. Bildet viser kornstrukturen godt, og i tillegg kan det ses vertikale sølvrike striper. Til høyre i bildet ses den oksiderte overflaten til anodeplaten (jf. Figur 18 side 35).



Figur 23 – Bilde gitt av tilbakespredte elektroner i SEM, tatt i valseretningen. Korngrensene er godt synlige, og antydninger til vertikale sølvrike striper kan ses. Til høyre ses overflaten av anodeplaten, hvor det har foregått en oksidasjon i elektrolysen. Prepareringsmetode 1.

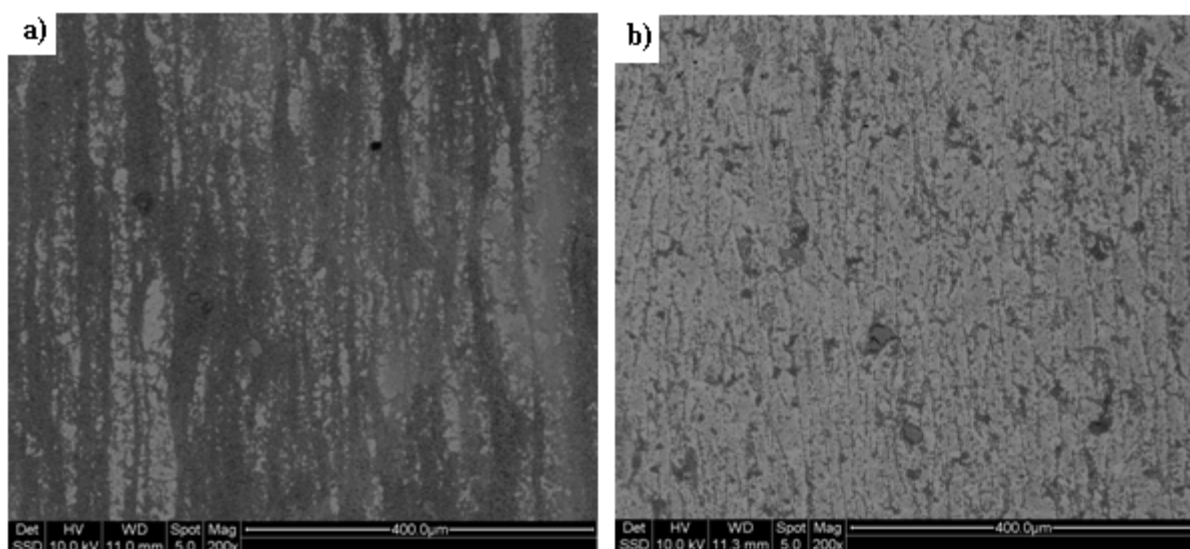
4.2.1. Ag-struktur



Figur 24 – Fasediagram for Pb–Ag[21], a) hele fasediagrammet, b) utsnitt av fasediagrammet.

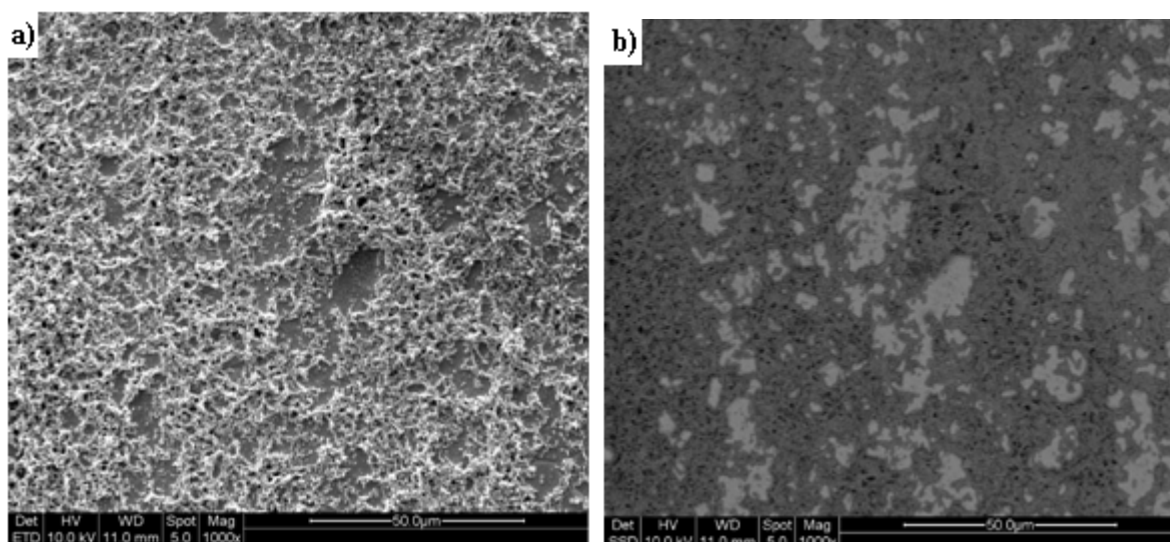
Fasediagrammet, Figur 24, mellom Ag og Pb viser et eutektikum ved 95,5 atom-% Pb, og en maksimal løselighet på 0,19 atom-% Ag i Pb[21]. I denne oppgaven og i industrien opereres det med vekt-%, og ved omgjøring blir det eutektiske punktet ved 97,61 vekt-%, og en maksimal løselighet på 0,10 vekt-% Ag i Pb. Anodeplatene vil bestå av metallisk Ag og Pb. Før anodeplatene blir valset ut så er Ag og Pb blandet i smelte og støpt i et emne til valsing. Når smelten nedkjøles dannes det primære Pb-krystaller og en intim blanding av Ag og Pb i eutektikumet. Dermed var det ønskelig å se hvordan Ag fordeler seg i et tverrsnitt av en anodeplate.

Ved bruk av prepareringsmetode 3 ble Pb etset bort, mens Ag ble stående igjen på overflaten av tverrsnittet. Undersøkelser i SEM viser at Ag-strukturen er forskjellig i valseretningen og normalt på valseretningen. Figur 25 viser bilder tatt av strukturen i de to retningene med tilbakespredte elektroner i SEM. Normalt på valseretningen er utgangsmaterialet blitt presset sammen og strukket utover. Vi ser i Figur 25a) at det er lag med Pb, gjengitt som hvite lysere områder, og at det er etset frem mye Ag. I Figur 25b) er ikke like mye Ag etset frem. Bildet er tatt i valseretningen og viser hvordan sølvområdene er blitt presset sammen. Begge tverrsnittene er etset samtidig, og har ingen forskjell i etsetid og konsentrasjonen til etsemiddelet.

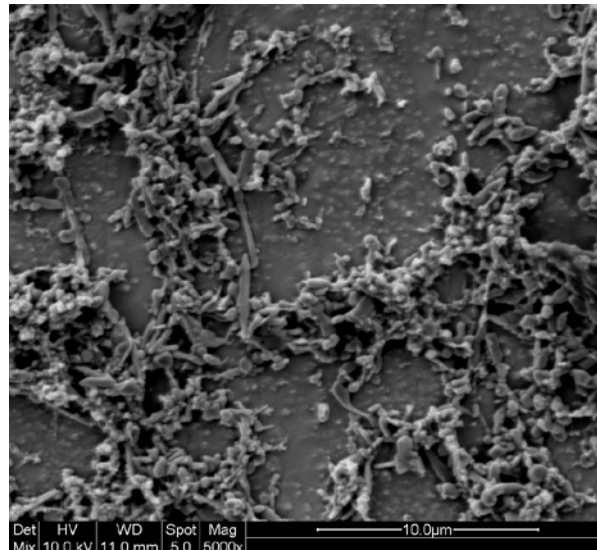


Figur 25 – a) bilde som viser fordelingen av Ag på overflaten normalt på valseretningen, b) bilde som viser fordelingen av Ag på overflaten i valseretningen. Mørke områder inneholder Ag. Begge bildene er gitt av tilbakespredte elektroner i SEM. Prepareringsmetode 3.

Figur 26a) viser et topografisk bilde av tverrsnittet normalt på valseretningen. Her ses det en åpen struktur på en grunnflate. Figur 26b) viser at grunnflaten består av Pb, mens den åpne strukturen dannes av Ag-partikler fra eutektikumet. I Figur 27 er forstørrelsen økt og her ser man at Ag har falt sammen på overflaten, og derfor er Ag så synlig i forhold til at det kun er 0,65 vekt-% Ag i platene. Dette bildet er sammensatt av sekundærelektroner og tilbakespredte elektroner.



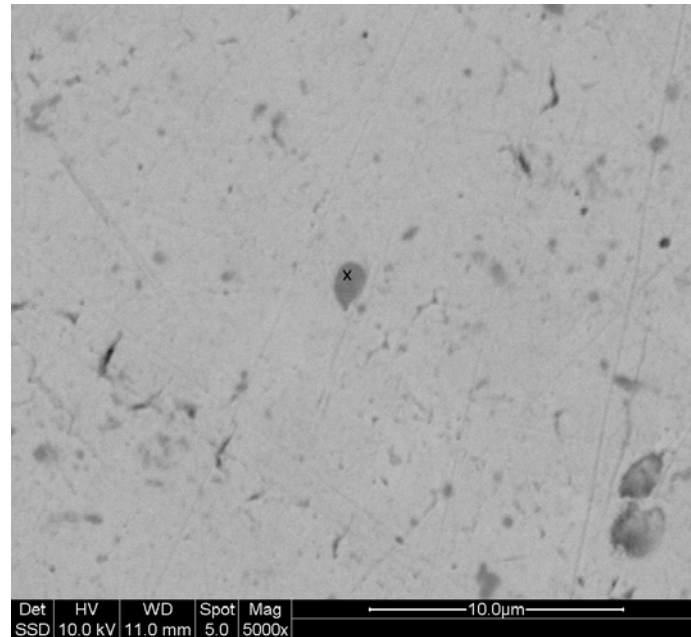
Figur 26 – a) bilde tatt i SEM med sekundærelektroner som viser topografien på tverrsnittet normalt på valseretningen, b) viser samme område, men bildet er tatt med tilbakespredte elektroner. Mørke områder inneholder Ag. Prepareringsmetode 3.



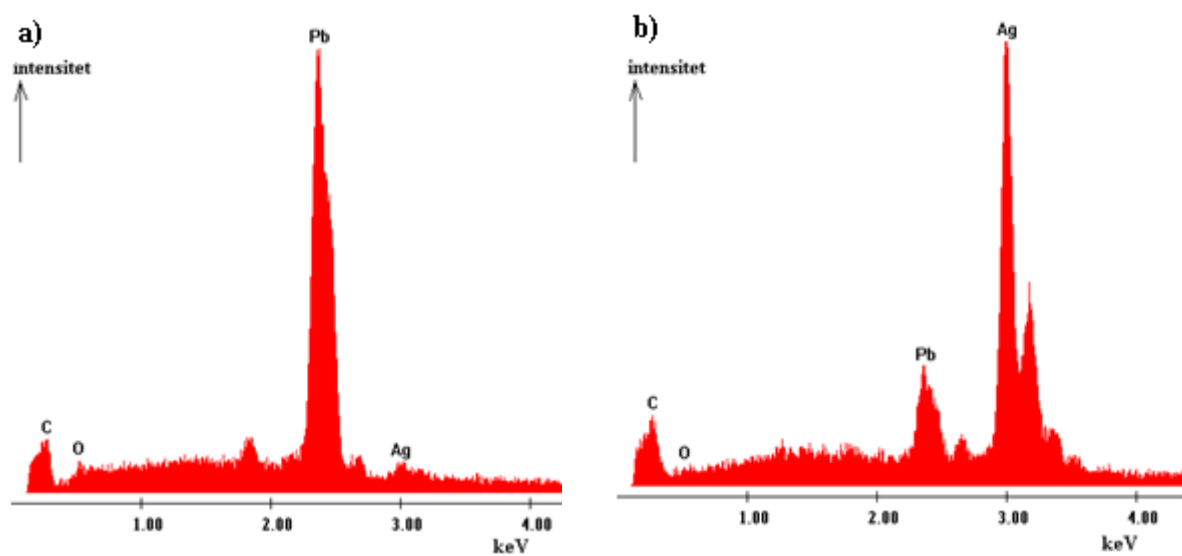
Figur 27 – Bildet, sammensatt av signalene fra sekundærelektroner og tilbakespredte elektroner i SEM, viser hvordan Ag-partikler har lagt seg på overflaten. Prepareringsmetode 3.

4.2.2. EDS

Identifiseringen av Ag-partikler i overflaten av prøvene ble gjort ved punkt-EDS på kontrastforskjeller i bilde dannet av tilbakespredte elektroner. Figur 28 viser et av disse bildene, med en påsatt X der det er foretatt en punkt-EDS. EDS-spektrene for hele bildet i Figur 28 og punkt X er gjengitt i Figur 29. I spektret for hele området er Pb naturlig dominerende, og Ag er tilstede i mengder under 3 vekt-%, mens i spektret for punkt X er det en høy tilstedeværelse av Ag, opp mot 80 vekt-%. Spektrene fra Ag-partikler inneholder også signal fra Pb. Grunnen til dette er at Ag-partiklene i hovedsak er mindre enn eksitasjonsvolumet til elektronstrålen.



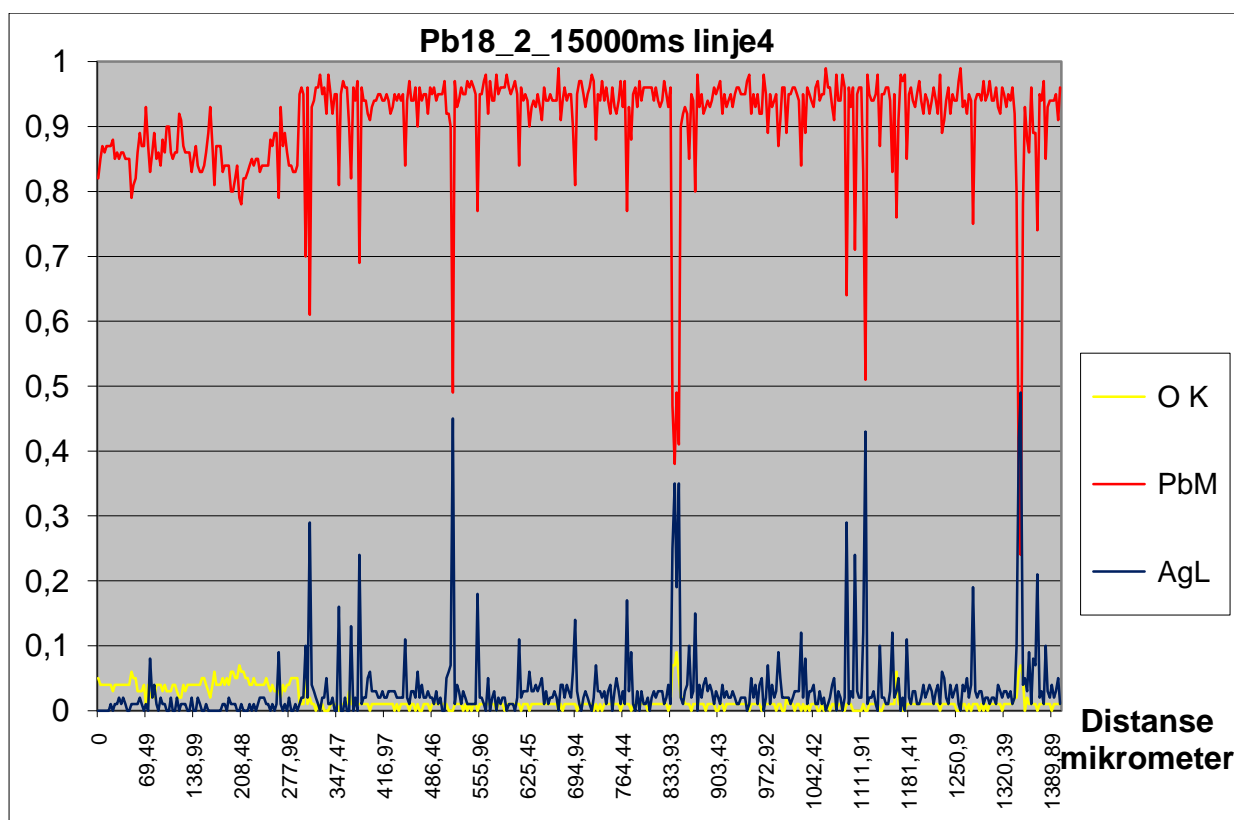
Figur 28 – Bilde gitt av tilbakespredte elektroner i SEM, med en påsatt X der det er foretatt en punkt-EDS. Prepareringsmetode 2.



Figur 29 – a) EDS-spekter tatt over hele området representert i Figur 28, b) EDS-spekter tatt i punkt X i Figur 28.

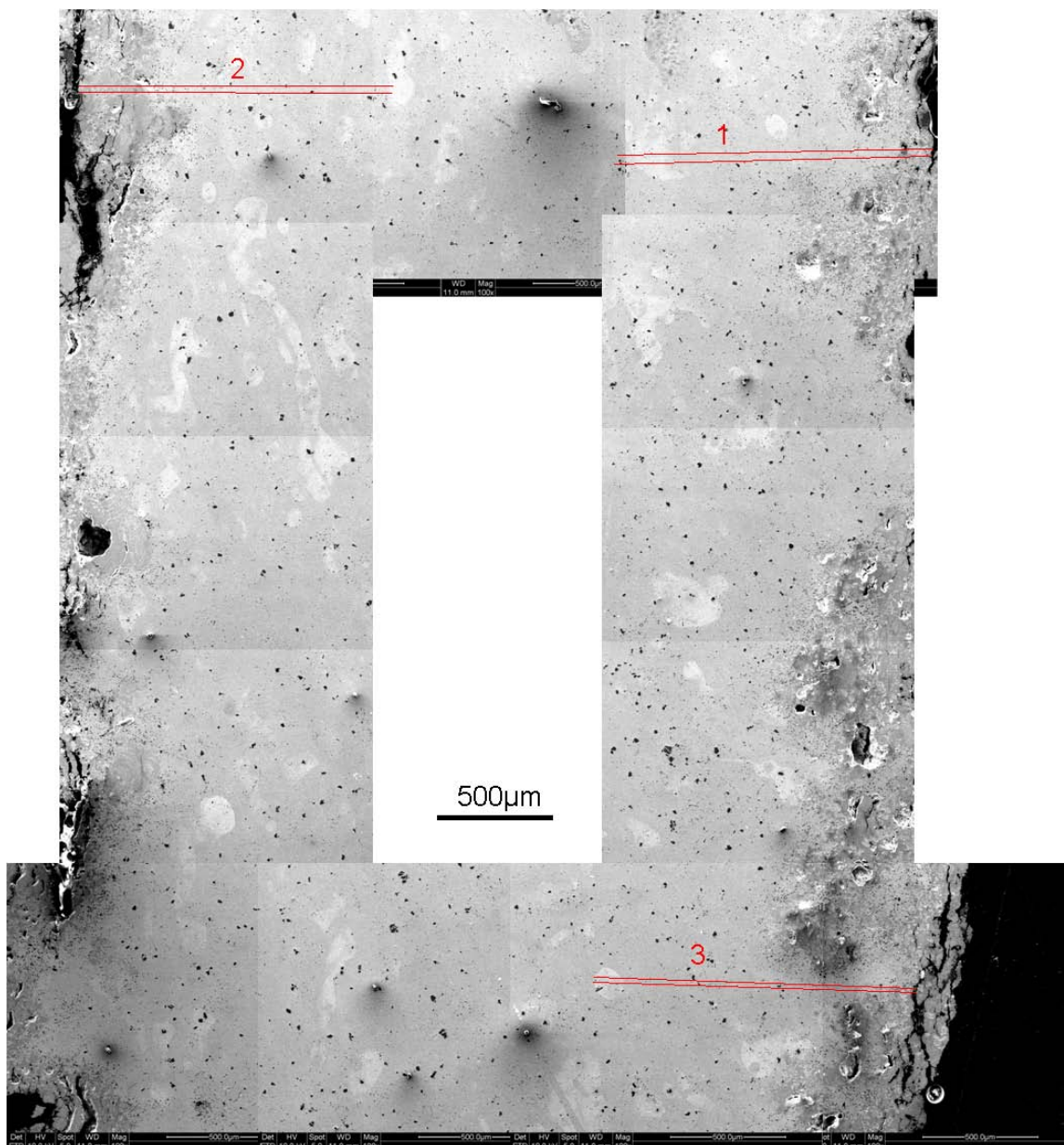
4.2.2.1. Linjeskann

Figur 30 viser et resultat av et linjeskann, hvor hvert grunnstoff er gitt som fraksjon av teoretisk rent grunnstoff i hvert punkt. Ag er gitt med blått, O med gult og Pb med rødt. I figuren ses det at ingen punkter viser signaler kun fra Ag. Årsaken til dette er at Ag-partiklene i hovedsak er mindre enn eksitasjonsvolumet til elektronstrålen og dermed vil det også komme røntgenstråling fra Pb.



Figur 30 – Linjeskann inn fra venstre på en bøyd anodeplate. Grunnstoffene er representert med hver sin linje: Ag (blå), O (gul) og Pb (rød)

Det ble tatt linjeskann av bøyd og ikke-bøyd brukt anodeplate. Det er i hovedsak blitt foretatt 3–4 linjeskann på områder på motsatt side av tverrsnittet med 15 s telletid på hver plate. I tillegg ble det tatt linjeskann med 60 s telletid på den bøyde anodeplaten. Det ble også tatt linjeskann på et ekstra område på den ene siden av tverrsnittet til den bøyde anodeplaten. Dette for å se om det er variasjon på samme side også. Figur 31 viser hvordan områdene (1–3) er spredt på den bøyde anodeplaten. Bildet er satt sammen av flere sekundærelektronbilder på grunn av for store avstander til å få alt inn på et bilde.



Figur 31 – Bilde sammensatt av flere sekundælelektronbilder som viser områdene brukt i linjeskann på den bøyde prøven. Prepareringsmetode 2.

Resultatene av linjeskann er gitt i Tabell 3. Tabellen viser andel tellinger over en fraksjon på 0,08 for Ag-konsentrasjonen gitt i prosent. Den første raden viser resultatene for alle eksperimentene. Disse resultatene antyder at linjen treffer flere Ag-partikler i område 2 i forhold til område 1 på begge prøvene. Resultatene fra område 3 på den bøyde prøven viser også flere partikler enn område 1, som begge er på samme side av tverrsnittet. Videre undersøkelser viste at linjene i område 2 på den bøyde prøven har en større lengde hvor oksygen gjør seg gjeldende. I dette området er bakgrunnen i Ag-konsentrasjonen mye lavere,

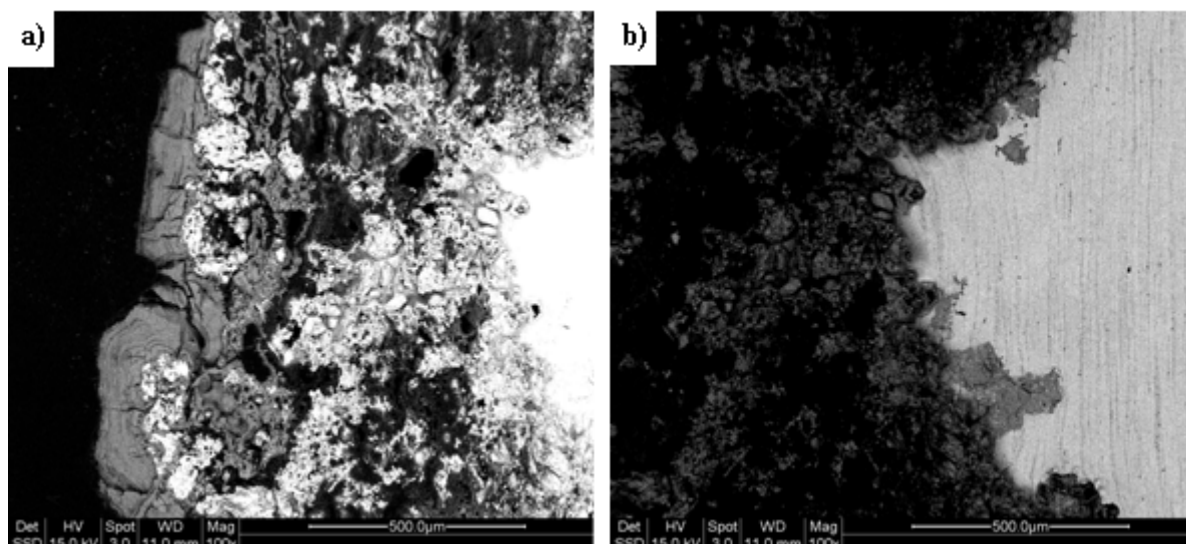
og det registreres omtrent ingen Ag-partikler. Hvis en korrigerer resultatene slik at dette oksygenrike området tas bort, og en kun ser på den rene Pb–Ag-legeringen, får en resultatene som gjengitt på andre rad (korrigert). Disse resultatene viser at linjene treffer oftere Ag-partikler i Pb–Ag-legeringen i område 2, i forhold til område 1 på den bøyde prøven. Resultatene antyder også at en ikke-bøyd plate har tilnærmet samme konsentrasjon av Ag-partikler på begge sidene. For tellinger og korreksjoner se vedlegg B.

Tabell 3 – Resultater fra linjeskann. Andel tellinger, i prosent, over 0,08 fraksjon av Ag.

Andel tellinger over 0,08 Ag gitt i %							
Prøve:	Bøyd Område 1 15 s	Bøyd Område 2 15 s	Bøyd Område 3 15 s	Bøyd Område 1 60 s	Bøyd Område 2 60 s	Ikke-bøyd Område 1 15 s	Ikke-bøyd Område 2 15 s
Ikke korrigert (std.avvik)	5,5 (0,8)	6,3 (0,9)	6,5 (1,3)	5,4 (0,3)	5,5 (1,4)	5,8 (0,6)	6,8 (1,6)
Korrigert (std.avvik)	5,7 (0,9)	7,7 (1,0)	6,5 (1,4)	5,4 (0,6)	6,9 (1,7)	6,5 (0,7)	6,9 (1,7)

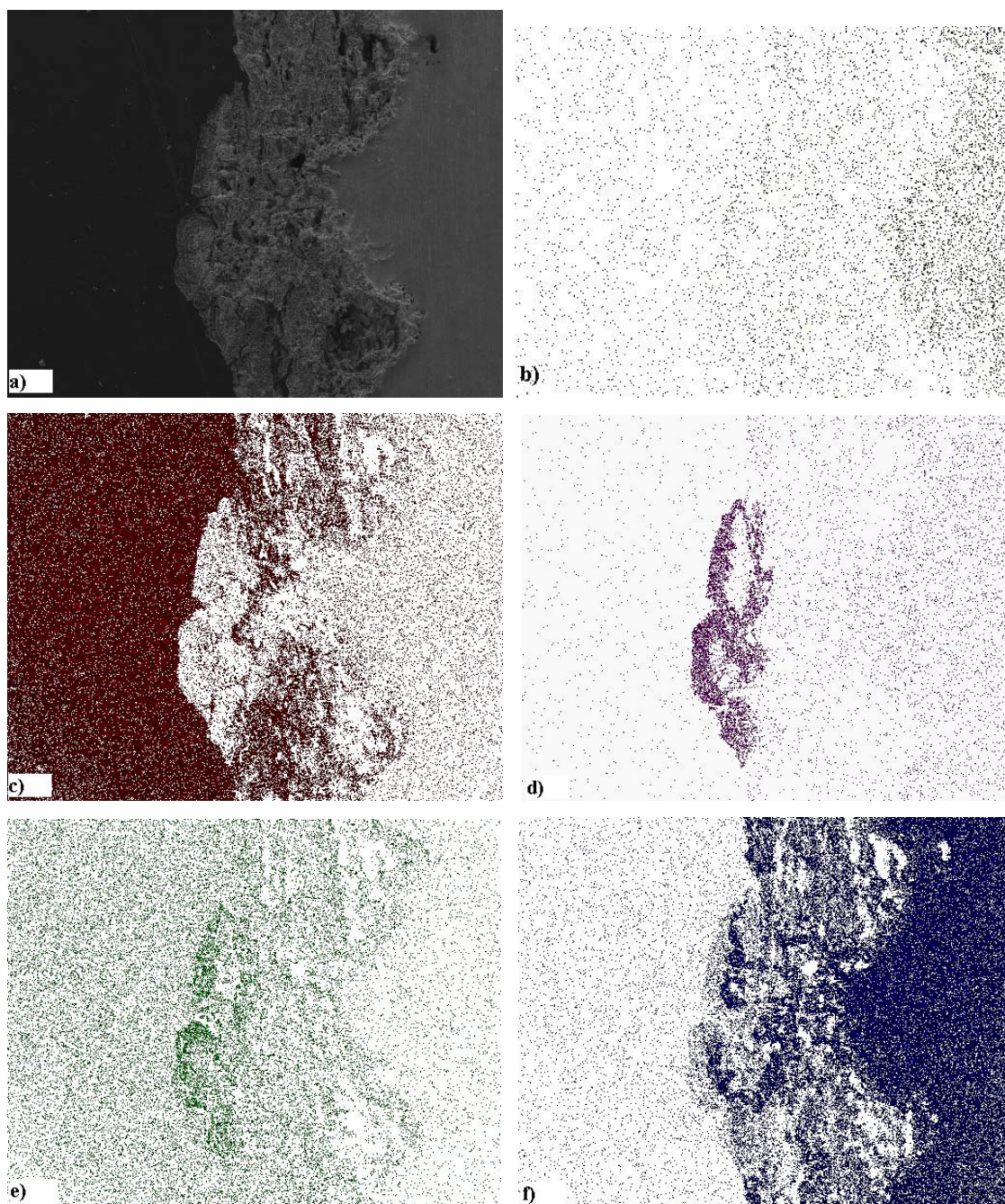
4.2.2.2. Kjemisk kartlegging

Det er kjent at det legger seg et belegg av MnO_2 på anodeplatene under elektrolyseprosessen. I de tidlige undersøkelsene av prøvene i SEM ble det derimot ikke observert noe annet ved overflatene enn oksidert Pb. Dermed ble det antatt at all MnO_2 var blitt vasket bort i vaskeprosessen før prøvene ble tatt fra anodeplatene. Det viser seg at innstillingene på lysstyrke og kontrast som blir benyttet for å få en tilfredsstillende forskjell på Ag, Pb og PbO_2 i bildene, gjør områdene med MnO_2 så mørke at de er vanskelig å skille fra plasten rundt prøvene. Figur 32 viser to bilder av omtrent samme område, med innstillinger som hhv. gir synlig forskjell på plasten, MnO_2 , oksidert Pb og Pb, og gir synlig forskjell på Pb og Ag i selve anodematerialet. I bildet til høyre kan man antyde stripene av sølvrike områder, mens man ikke lenger klarer å skille MnO_2 , plast og hull.



Figur 32 – Bilder tatt i SEM med tilbakespredte elektroner. a) bilde som viser kontrast som spenner over plasten, MnO_2 , oksidert Pb og Pb, b) bilde som er forskjøvet ca. 300 μm til høyre i forhold til a), bildet har innstillinger som viser tilfredsstillende kontrast mellom Pb og Ag.

Det ble gjort kjemisk kartlegging på området som bildene i Figur 32 er hentet fra. Denne kjemiske kartleggingen viser hvordan grunnstoffene som ble kartlagt fordeler seg, og resultatene i dette ses i Figur 33. Figur 33a) viser hvordan prøveområdet gjengis av sekundælektronene, med plasten til venstre og selve anodematerialet helt til høyre. Ag-fordelingen som er gjengitt i Figur 33b) viser at anodematerialet inneholder mest Ag, mens det er antydning til Ag i det oksiderte overflatelaget. Prøven har gjennomgått karbonpådamping for å hindre oppladning på prøven, men man ser i Figur 33c) at karbonmengden på selve anodematerialet er lav i forhold til plasten. Videre viser Figur 33d) og e) at vi finner O mer konsentrert i området som også inneholder Mn, og dette antyder at dette er MnO_2 . Bildet i Figur 33f) viser fordelingen av Pb i prøveområdet. Dette bildet viser at konsentrasjonen av Pb er høyest i selve anodematerialet, og ikke tilstedeværende i verken plasten eller området som inneholder Mn.



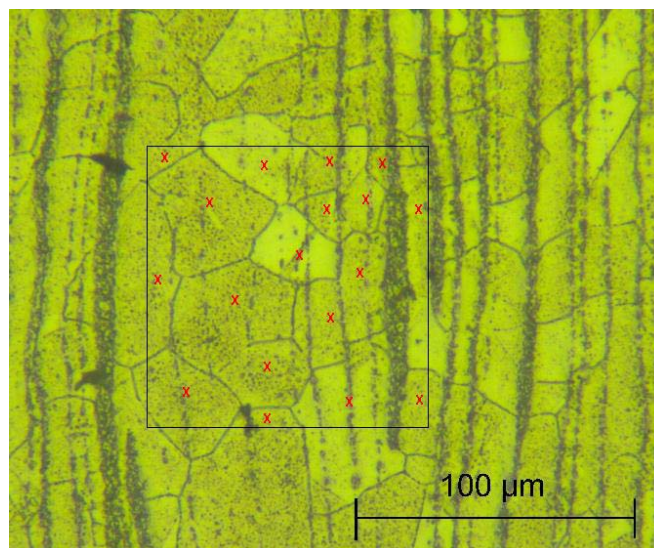
Figur 33 – Kjemisk kartlegging av tverrsnitt til en brukt anodeplate. a) sekundærelektronbilde av området, b) bilde av Ag-fordelingen, c) bilde av C-fordelingen, d) bilde av Mn-fordelingen, e) bilde av O-fordelingen, f) bilde av Pb-fordelingen.

4.3. Kornstørrelser

Kornstørrelser i materialer kan beregnes ut i fra bilder tatt i lysmikroskop. Det er flere metoder for å beregne kornstørrelser. I denne oppgaven har vi benyttet en metode for å beregne kornstørrelsen som gjennomsnittlig kornstørrelse per areal (D_A)[13]. Dette gjøres ved å velge et utsnitt på bildet og telle antall korn som utsnittet berører, og benytte ligningen

$$D_A = \left(\frac{N}{A} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (5)$$

der N er antall korn i utsnittet og A er arealet av utsnittet. Figur 34 viser et utsnitt, der det er satt en X i alle korn som letter tellingen av kornene. I figuren er utsnittet $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$, og det er 18 korn i utsnittet. Dette gir en gjennomsnittlig diameter på $23,6 \mu\text{m}$.



Figur 34 – Kornstørrelsen av Pb beregnes ved å telle antall korn i et gitt utsnitt.

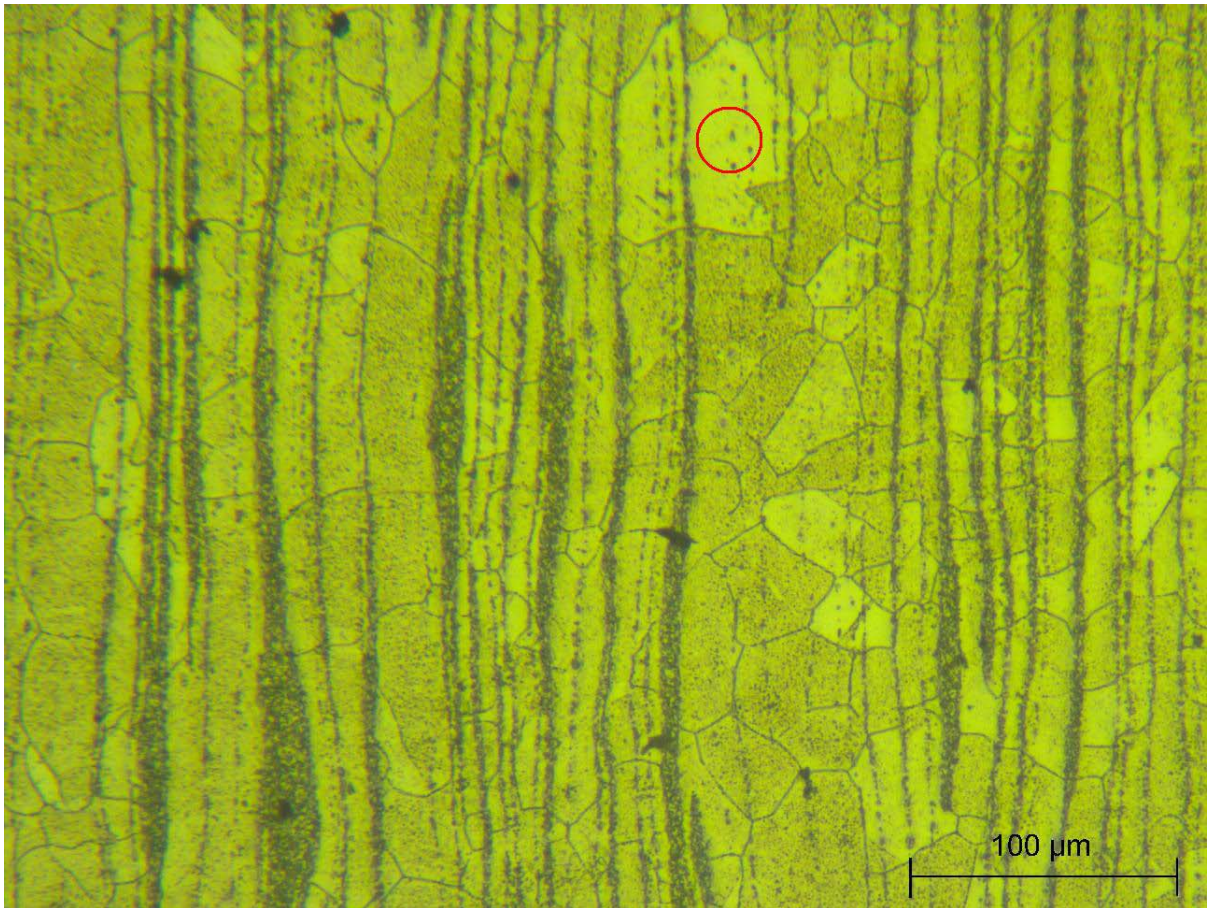
Kornstørrelser til Pb er blitt målt på forskjellige prøver, både på ubrukte og brukte anodeplater (se Vedlegg C). Blant de brukte anodeplatene ble det målt kornstørrelser på begge ytterkantene av tverrsnittet til både bøyde og ikke-bøyde anodeplater. På hvert bilde er det tatt ut 3 vilkårlige utsnitt på $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$. En oversikt over gjennomsnittlig kornstørrelse per areal (D_A) følger i Tabell 4.

Tabell 4 – Oversikt over gjennomsnittlig kornstørrelser i de forskjellige prøvene.

Prøver	Gjennomsnittlig kornstørrelse, D_A, μm (std.avvik)	Gjennomsnittlig kornstørrelse per side	
		Side 1	Side 2
Ubrukt prøve	24,2 (2,1)	---	---
Brukt, bøyd prøve	25,2 (1,8)	25,8 (2,3)	24,7 (1,1)
Brukt, ikke-bøyd prøve	24,3 (1,8)	25,0 (1,8)	23,6 (1,7)
Alle prøver	24,6 (1,9)	---	---

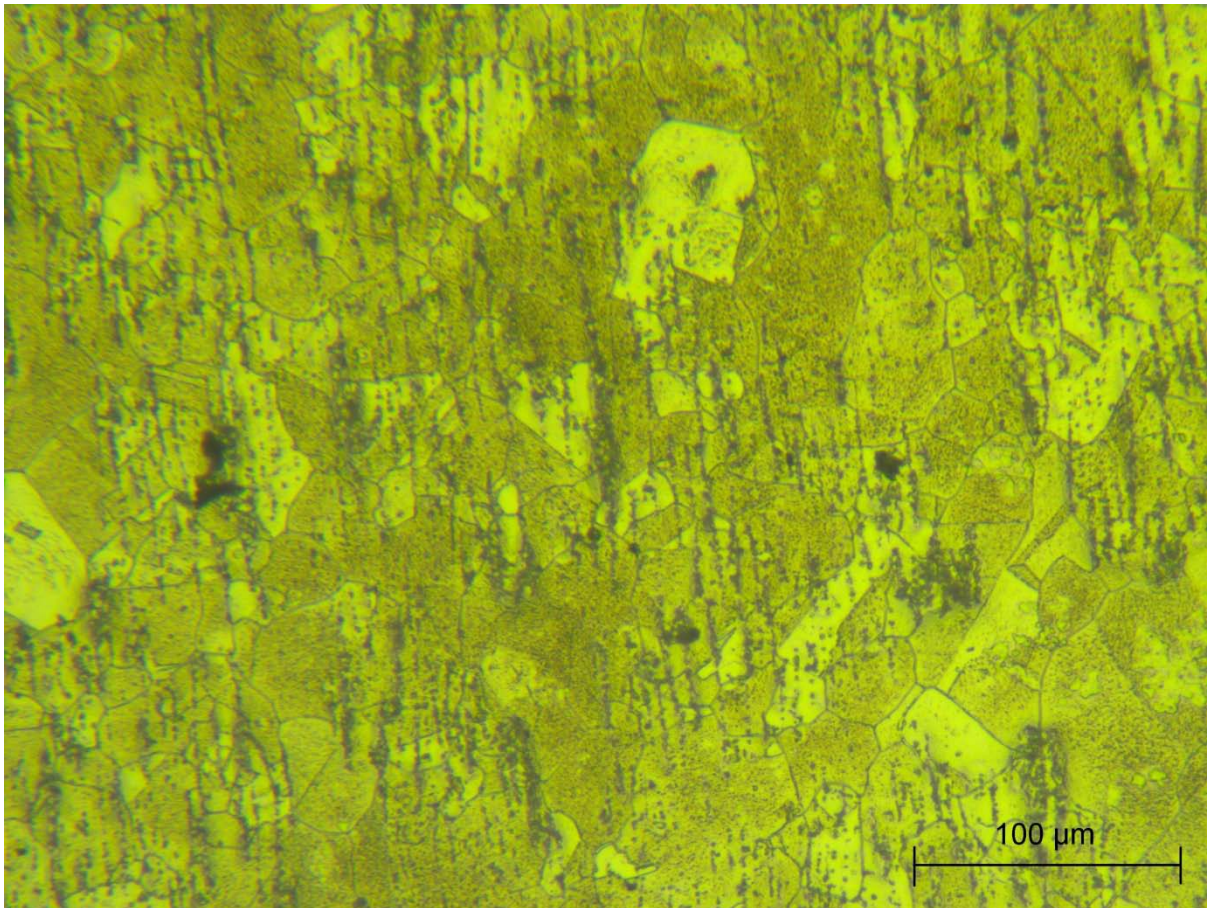
Tabell 4 viser at beregningene av gjennomsnittlig kornstørrelse varierer litt fra plate til plate, og over tverrsnittet i platene. Men variasjonen er i de fleste tilfeller innenfor beregnet standardavvik, så det antas at det ikke er forskjell i kornstørrelser mellom bøyde og ikke-bøyde anodeplater.

I bildene tatt i lysmikroskopet ses korn av svært forskjellig størrelse, det er korn som er mye større enn det beregnede gjennomsnittet, og det er korn som synes å være mindre enn gjennomsnittet. Figur 35 viser et bilde der en ser både store og små korn, samt en ring som viser diameteren til den gjennomsnittlige kornstørrelsen. Ringen er her satt inn i et av de største kornene, og til høyre for ringen kan man se noen av de minste kornene. I tillegg ses sølvrike striper vertikalt i bildet. Disse stripene viser valseretningen, og bildet antyder at Pb-kornene er strukket ut i valseretningen.



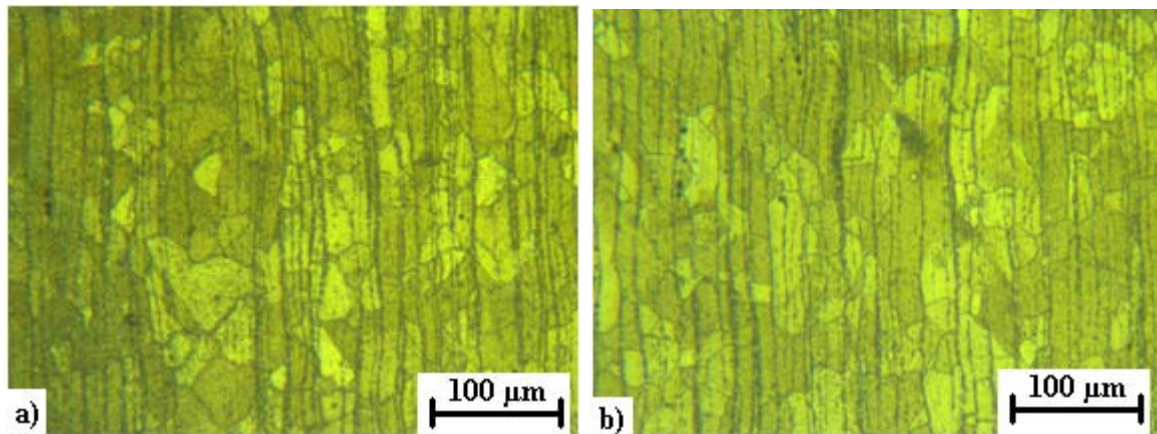
Figur 35 – Bilde fra lysmikroskopet tatt av tverrsnitt normalt på valseretningen, som viser kornstrukturen til bly og sølvrike striper. Ringen som er satt inn har diameter lik den gjennomsnittlige kornstørrelsen. Prepareringsmetode 1.

Figur 36 viser et bilde tatt av tverrsnitt i valseretningen. Her ser man at de sølvrike stripene ikke er strukket ut på samme måte som i bildet tatt normalt på valseretningen, men man ser at de er blitt presset sammen. Kornstrukturen til Pb viser ikke i dette tverrsnittet antydning til å være strukket i en spesiell retning.



Figur 36 – Bilde tatt i lysmikroskop av en ubrukt anodeplate, hvor bildet er tatt i valseretningen. De sorte partiklene som gir antydninger til striper er sølvrike områder. Prepareringsmetode 1.

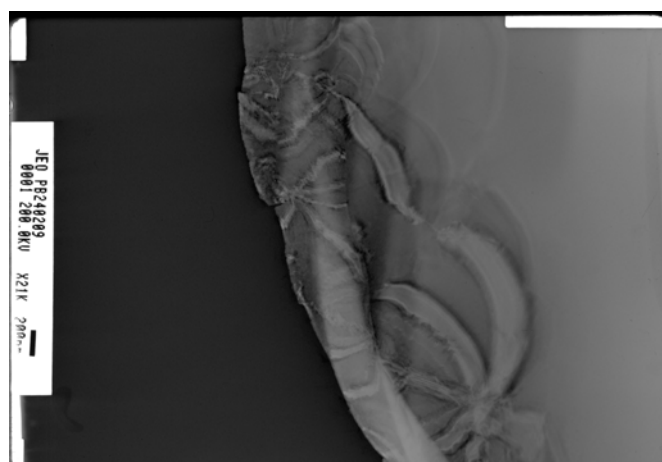
Undersøkelser gjort på prøvene i lysmikroskopet viser ingen tydelige forskjeller over tverrsnittet. Figur 37 viser to bilder tatt av en prøve normalt på valseretningen, men på hver sin side av tverrsnittet. I begge bildene ser man at kornstørrelsene varierer, og antydninger til forlengelse i valseretningen. En annen ting som kan antydes av disse bildene er at konsentrasjonen av sølvrike striper er litt forskjellig, og dette kan kanskje relateres til den lille konsentrasjonsforskjellen i linjeskann (jf. Tabell 3 side 47).



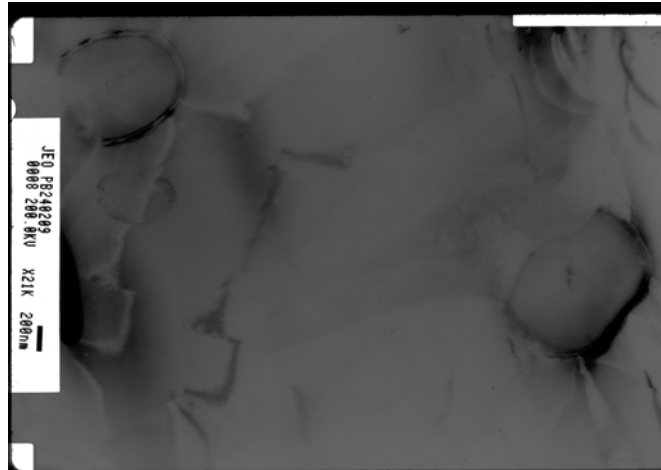
Figur 37 – Bilder tatt med lysmikroskop normalt på valseretningen av en brukt anodeplate som er bøyd. Bildene er tatt på hver sin side av tverrsnittet. Her ses de sølvrike stripene i valseretningen og kornstrukturen i blyet, hvor kornene er noe forlenget i valseretningen. Prepareringsmetode 1.

4.4. TEM

Figur 38 viser hvordan spenningskonturer er innført i blyet langs hullet etter ioneetsingen. Disse spenningskonturene gjør det vanskeligere å se eventuelle andre effekter i prøven. Noen områder inneholder ikke spenningskonturer i samme grad, og der har vi funnet noen Ag-partikler. Figur 39 viser noen av Ag-partiklene som ble funnet i TEM-undersøkelsene. Ag-partiklene ble identifisert ved EDS-analyse.



Figur 38 – Bilde fra TEM av bøyekonturer som er innført under prøveprepareringen. Dette er et negativ av et lysfeltbilde.



Figur 39 – Bilde fra TEM som inneholder to Ag-partikler i hhv. øvre venstre og nedre høyre hjørne. Dette er et negativ av et lysfeltbilde.

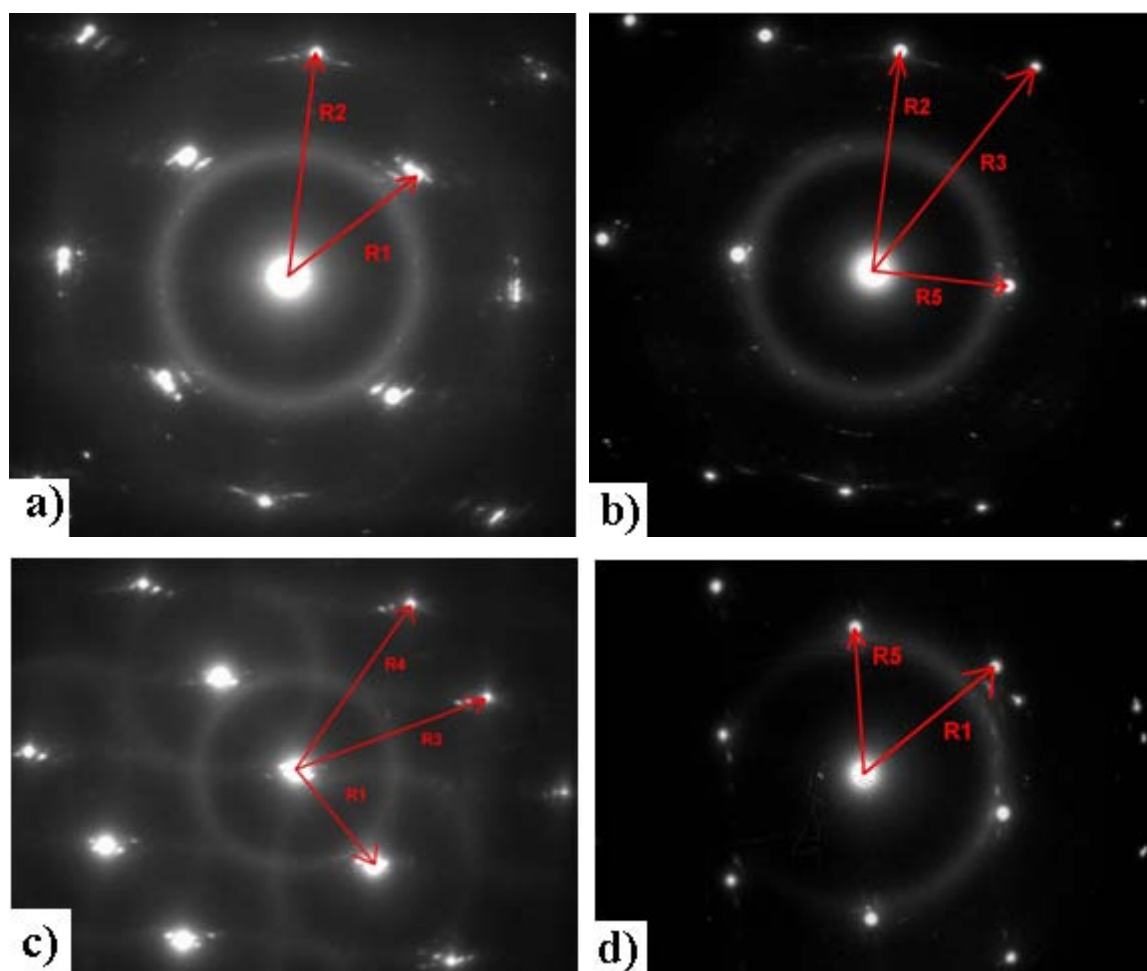
4.4.1. Elektrondiffraksjon

Diffraksjonsbildene i Figur 40 er tatt av det samme prøveområdet, men prøven er blitt vippet mellom hvert bilde. I alle bildene ses en diffus ring som kommer fra spredning fra amorft materiale på prøveoverflaten. I bildene er det satt inn linjer fra R1 til R5 som representerer forskjellige avstander mellom sentralstrålen og spredte stråler. Planavstanden til planene som disse spredte strålene representerer følger ligningen

$$d = \frac{\lambda \cdot L}{R} \quad (6)$$

der λ er elektronstrålens bølgelengde (0,0251 Å), L er instrumentets kameralengde (644 mm) og R er målt avstand fra sentralstrålen til spredt stråle.

Linjene R1-R5 er listet opp i Tabell 5, med deres respektive d -verdi og mulige hkl -verdi i forhold til flatesentrert kubisk struktur. Disse planavstandene kan relateres til planavstander i en blykrystall. Det er en liten uoverensstemmelse mellom beregnet planavstand og planavstanden oppgitt for Pb, men forholdet mellom disse er omtrent den samme for alle refleksjonene. Dermed kan det antas at diffraksjonsmønstrene er fra en blykrystall. Denne forskjellen tilskrives usikkerhet i kameralengden.



Figur 40 – Diffraksjon fra Pb i Pb–Ag-anode langs forskjellige soneakser. a) diffraksjon langs $[0\ 0\ 1]$, b) diffraksjon langs $[1\ -1\ 2]$, c) diffraksjon langs $[1\ 0\ -3]$, d) diffraksjon langs $[0\ 1\ -1]$.

Tabell 5 – d -verdier til oppmålte lengder fra elektrondiffraksjonsbilder.

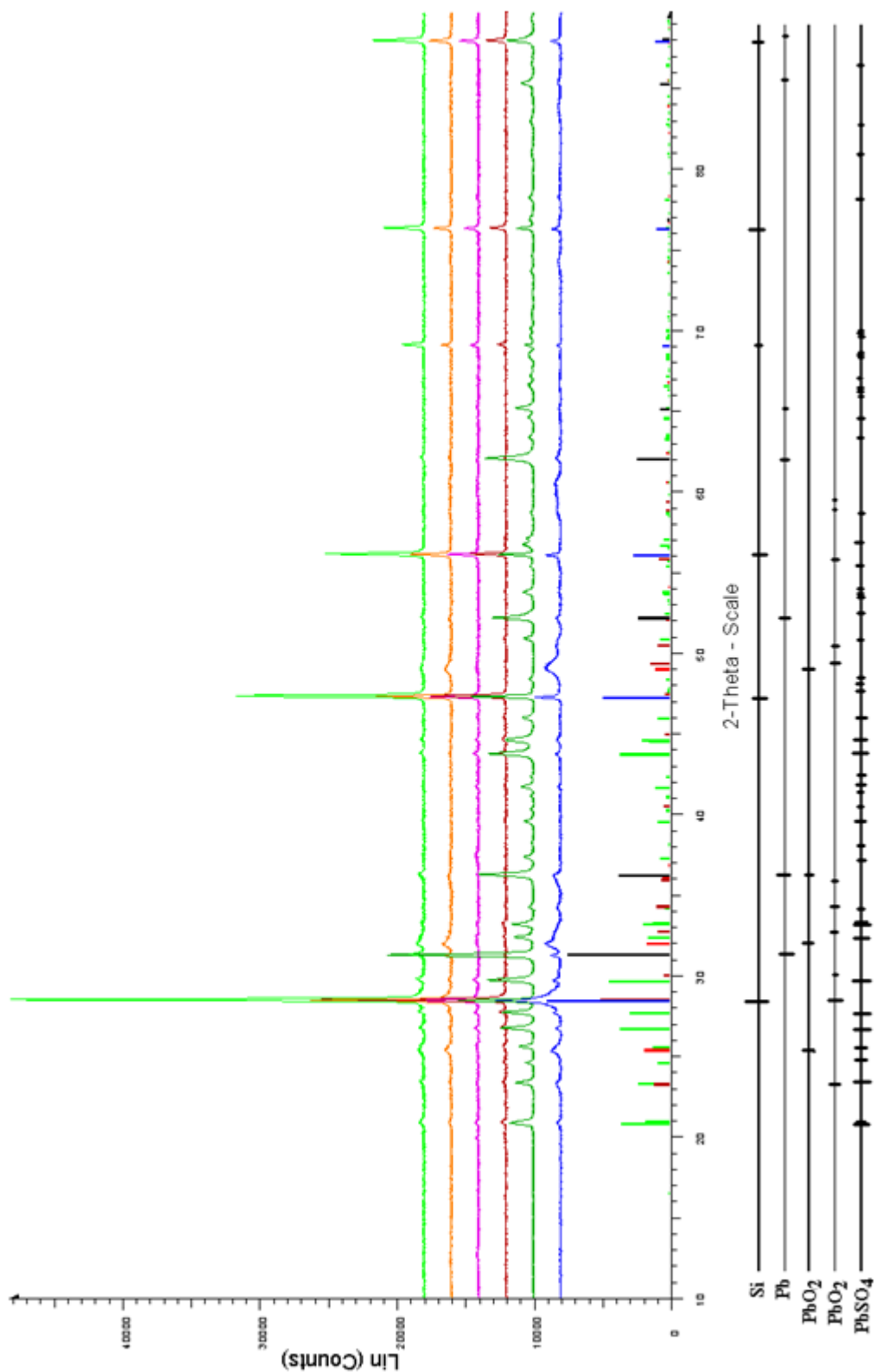
Navn	Lengde	d -verdi	hkl -verdi	Gitter-parameter, a	d -verdi i Pb ved gitt hkl og $a = 4,9508\ \text{\AA}$
R1	6,25 mm	2,59 \AA	200	5,18 \AA	2,47 \AA
R2	8,90 mm	1,82 \AA	220	5,15 \AA	1,75 \AA
R3	10,4 mm	1,55 \AA	311	5,14 \AA	1,49 \AA
R4	10,4 mm	1,55 \AA	311	5,14 \AA	1,49 \AA
R5	5,40 mm	2,99 \AA	111	5,18 \AA	2,86 \AA

Prepareringene av prøver til TEM vil ikke bevare opprinnelige spenninger og deformasjoner i anodeplatene. Dermed ble videre undersøkelser i TEM nedprioritert fordi vi la vekt på å studere mikrostrukturen på større lengdeskalaer.

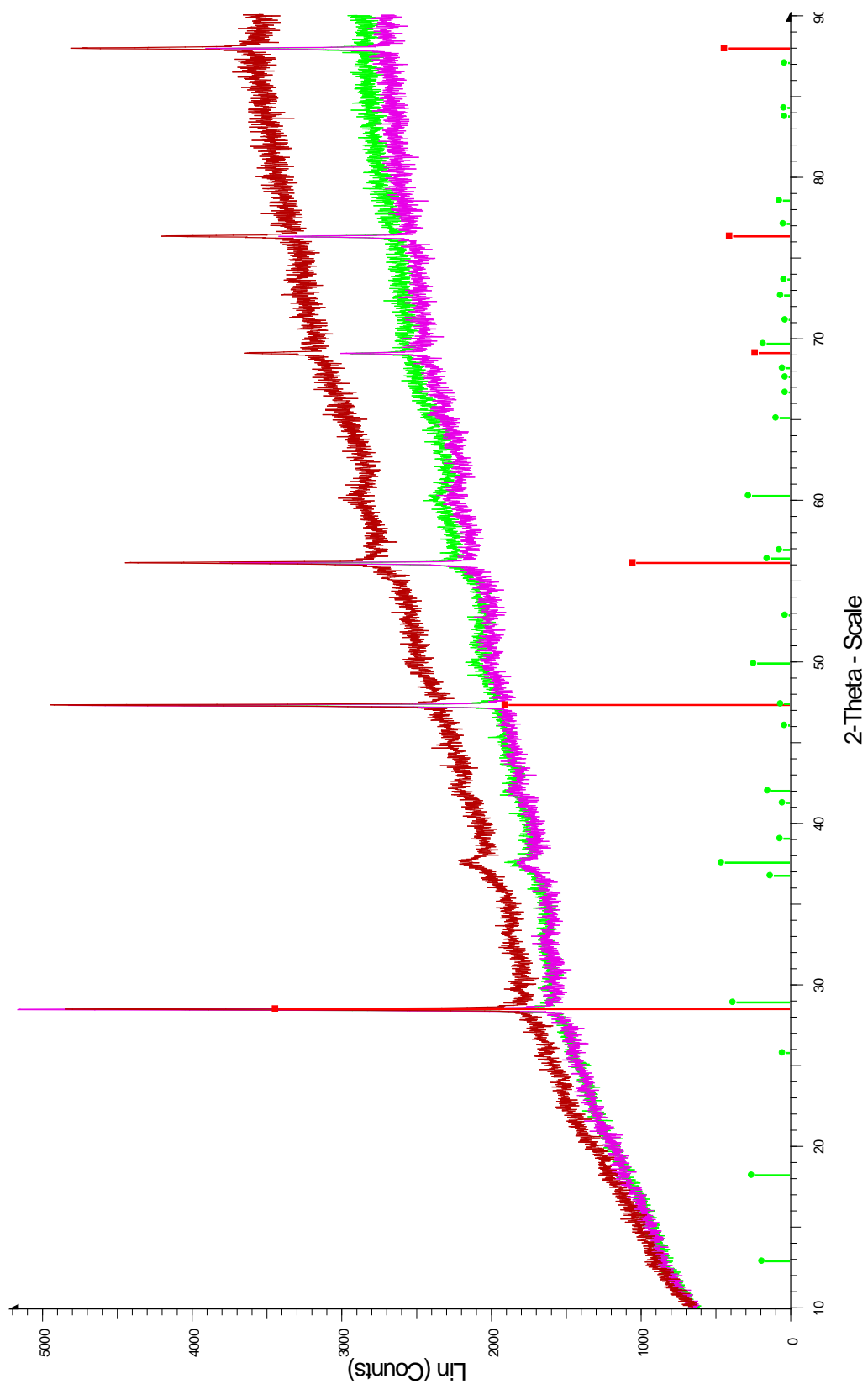
4.5. XRD

Som nevnt tidligere ble det foretatt røntgendiffraksjonseksperimenter av den brukte bøyde anodeplaten (jf. Figur 18 side 35). Det ble tatt 6 forskjellige prøver av henholdsvis: grunnmateriale, hvitt område på innsiden, hvitt område på utsiden, sort forhøyning, kantmateriale og gult materiale på innsiden. En sammenstilling av disse resultatene er gitt i Figur 41. Alle diffraktogrammene er separert med 2000 tellinger for at det skal være lettere å skille de, i tillegg er bakgrunnen trukket fra. Det er blitt benyttet Si som intern standard i alle eksperimentene. Metallisk bly finnes i størst grad i grunnmaterialet og kantmaterialet, men også i det gule materialet. I prøven av kantmaterialet er blyulfat (PbSO_4) ganske tydelig, men det finnes i alle prøvene bortsett fra den sorte forhøyningen. Den sorte forhøyningen inneholder blyoksid (PbO_2). Grunnprøven viser også antydning til en annen form for PbO_2 . Med disse forbindelsene er alle topper i diffraktogrammene tatt høyde for. Etter at platene vaskes rene i produksjonen, er i hovedsak all MnO_2 vasket bort, og kun Pb-forbindelser er igjen på overflaten av anodeplatene.

Det er også foretatt XRD-eksperiment på anodeskallet som legger seg på anodeplatene. Figur 42 viser disse resultatene, der Si er benyttet som intern standard. Det er antydninger til MnO_2 som skal være hovedbestanddelen i anodeskallet. Den høye og stigende bakgrunnen skyldes fluorescens pga. prøvens innhold av mangan. Dermed er det vanskelig å oppdage eventuelle små mengder av andre faser, fordi disse toppene vil forsvinne i bakgrunnsvariasjonen.



Figur 41 - Sammenstilling av resultatene fra XRD-eksperimentene på brukt bøyd anodeplate. Alle eksperiment er gjort med Si som intern standard. Diffraktogrammene er justert i forhold til Si-toppene, trukket fra bakgrunn og deretter separert med 2000 tellinger. Nederst ligger resultatet fra grunnmaterialet, deretter følger kantmateriale, hvitt materiale fra utsiden, hvitt materiale fra innsiden, sort materiale og sist gult materiale.



Figur 42 – Sammenstilling av resultatene fra XRD-eksperimenter på anodeskall, med Si som intern standard. De markante toppene tilhører Si, mens de diffuse toppene tilhører MnO_2 . Bakgrunnen stiger som følge av fluorescens fra Mn i prøven.

5. Diskusjon

Oppgaven ble initiert på bakgrunn av at Boliden Odda har problemer med produksjonen av Zn pga. bøyde anodeplater, og ønsker å finne årsaken til bøyingen. Det er verdt å merke seg at anodeplatene bøyer seg i samme retning. Resultatene av undersøkelsene gjort i forbindelse med denne oppgaven gir ikke entydig svar på hvorfor anodeplatene bøyer seg.

Undersøkelser av kornstrukturen til Pb viser en rekrySTALLISERING under eller etter valsing av platene. Anodeplatene er industrielt produserte plater, og dette betyr at en ikke har kontroll med om produksjonen er 100 % lik for alle platene. Prosessen materialet gjennomgår under produksjonen er hemmelig, og dermed er det vanskelig å anslå om rekrySTALLISERINGEN i Pb som ses i alle prøvene kommer derifra eller fra prøveprepareringen. Det er kjent at det benyttes forskjellige temperaturer under deformasjonen av materialet til det ferdige produktet, og etter å ha sett de samme kornstrukturene fra flere prøveprepareringsmetoder, så har jeg antatt at kornstrukturen som analyseres er reell i forhold til hvordan strukturen er under elektrolysen av sink.

Måling av blyets kornstørrelser viser ingen tydelige forskjeller over tverrsnittet i en bøyd anodeplate i forhold til anodeplater som ikke er blitt bøyd i elektrolyseprosessen. I tillegg er det ingen tydelige forskjeller mellom brukte og ubrukte anodeplater. Ut i fra dette antas det at elektrolyseprosessen ikke har innvirkning på kornstørrelsene, og at forskjell i kornstørrelser ikke har innvirkning på bøyingen av Pb–Ag-anodeplater.

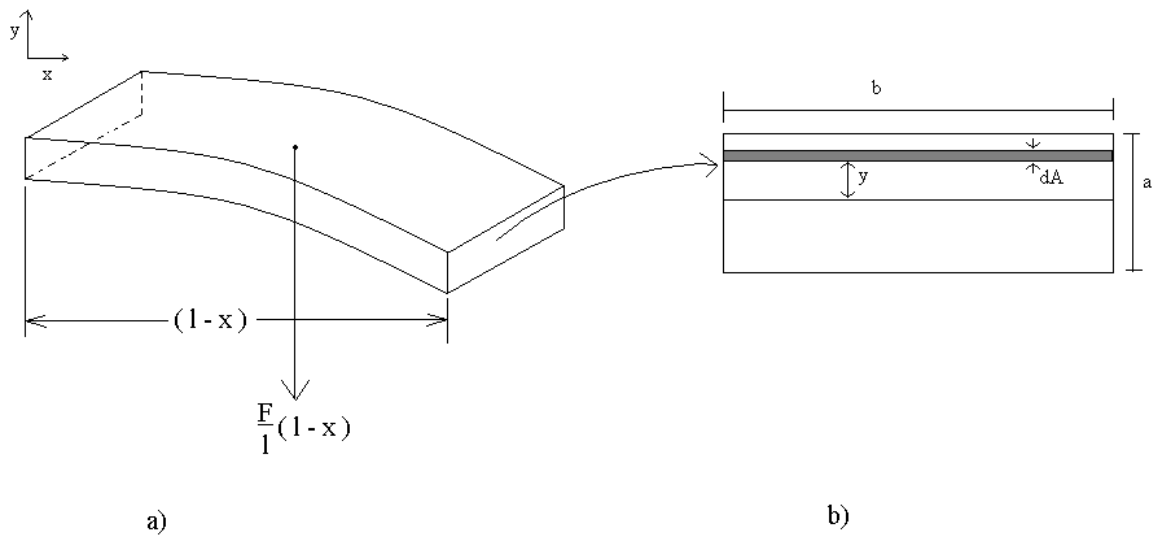
Undersøkelser av skallet som ligger på anodeplatene etter elektrolysen har ikke gitt resultater som synes å ha innvirkning på bøyingen. Skallet er svært porøst. Etter hvert som skallet tørker, løsner det lett fra anodeplaten. Dette har ført til at skallet ikke har holdt seg festet til platen ved kutting av prøvebiter. Dermed har det ikke vært mulig å gjøre SEM på et tverrsnitt med skallet intakt. Det er derimot gjort XRD-eksperimenter på anodeskallet, og dette viser at det i hovedsak består av MnO_2 . Det var vanskelig å få noe mer ut av disse eksperimentene på grunn av fluorescens fra Mn, når vi bruker $\text{CuK}\alpha$ -stråling, og dårlig krystallinitet. Selve anodeskallet tror jeg ikke skaper de kreftene som skal til for å bøye platene, men anodeskallet kan ha en systematisk ujevn tykkelse fra den ene siden til den andre. Dette kan medføre høyere korrosjon på den ene siden, og da skape asymmetri i anodeplaten. Det har ikke vært

mulig å gjøre en systematisk undersøkelse på korrosjonsforskjeller på sidene til anodeplatene da prosessen ble midlertidig stanset pga. finanskrisen.

EDS-linjeskann indikerer en liten forskjell i konsentrasjonen av Ag-partikler over tverrsnittet til bøyde anodeplater. Det er kun gjort nok eksperiment til å få et minimum av statistisk grunnlag (tre eksperiment per område). Analyser på en prøve som ikke er bøyd antyder ingen forskjell i Ag-konsentrasjonen over tverrsnittet. En forskjell i konsentrasjonen av Ag fra en side til den andre på en anodeplate kan gi en forskjell i korrosjonsmotstanden på de to sidene. Dette kan igjen føre til at platene korroderes mer fra den ene siden, og da skape asymmetri i anodeplaten. Hvis anodeplatene korroderes mer på den ene siden, så kan eventuelle spenninger nær overflatene i materialet bli fremtredende på den andre siden, og dermed bøye platene.

5.1. Bøyning som funksjon av platetykkelse

Det er observert at det tar lengre tid før bøyningen oppstår på tykkere anodeplater. Ved øking fra 6 mm til 8 mm tykke anodeplater i Serie 4, økte levetiden. I Serie 5 benyttes 10 mm tykke anodeplater, som ikke viser nevneverdig bøyning. Dette kan sammenlignes med en elastisk bøyning av en bjelke som er festet i et punkt, og påvirket av en kraft. Hvis man antar at platene blir påvirket av en ytre kraft over tid, og at isolatorene holder platen i en delvis fiksert avstand fra katodene, så kan det vises at bøyning er invers proporsjonal med tykkelsen opphøyd i tredje[22].



Figur 43 – Skisse av hvordan en kraft virker inn på en bjelke som er festet i ene enden, se teksten.

Når en ytre kraft trekker på en bjelke eller plate som er fastspent i ene enden virker kraften som et kraftmoment på senter av platen, som vist i Figur 43a). Fra ligning gitt i [22] er moment omkring punktet x, y

$$EI_A \frac{d^2 y}{dx^2} = -\frac{F}{2l}(l-x)^2 \quad (7)$$

der E er Youngs Modul og I_A er annet arealmoment (second moment of area). På høyre side er andelen av den ytre kraften $[F(l-x)]/l$ ved lengde $l-x$ som virker på massesenteret i distanse $(l-x)/2$ fra punktet x, y . Ved integrasjon fås

$$EI_A \frac{dy}{dx} = -\frac{F}{6l}(l-x)^3 + C_1 \quad (8)$$

C_1 er en konstant ved integrasjon og er bestemt ved betingelsene $dy/dx = 0$ og $x = 0$. Dermed

$$C_1 = -\frac{Fl^2}{6} \quad (9)$$

Integreres ligningen en gang til fås

$$EI_A y = -\frac{F(l-x)^4}{24} - \frac{Fl^2 x}{6} + C_2 \quad (10)$$

C_2 er en konstant ved integrasjon og er bestemt ved betingelsene $y = 0$ og $x = 0$. Dermed

$$C_2 = \frac{Fl^3}{24} \quad (11)$$

Med dette vil avbøyningen y ved punkt x være gitt av

$$EI_A y = -\frac{F(l-x)^4}{24} - \frac{Fl^2 x}{6} + \frac{Fl^3}{24} \quad (12)$$

og ved ytterpunktet $x = l$ vil avbøyningen y være

$$y = -\frac{Fl^3}{8EI_A} \quad (13)$$

I_A er i [22] definert som $\Sigma y^2 dA$, der y er avstanden fra senter av bjelken og ut til en gitt overflate, med tykkelse dA , som vist i Figur 43b). Tykkelsen på platen er i figuren representert med a , og b representerer anodeplatens lengde, siden bøyningen som beregnes her er i platens bredderetning. Da blir

$$I_A = \Sigma y^2 dA = \int_{-a/2}^{a/2} y^2 b dy = \frac{ba^3}{12} \quad (14)$$

Ut i fra dette så er I_A proporsjonal med tykkelsen a^3 . Da vil avbøyningen y i lign. 7 være invers proporsjonal med tykkelsen. Dermed kan det være store forskjeller i påvirkningen fra en svak kraft på anodeplater av forskjellig tykkelse. En ytre kraft vil ha større effekt på platene etter hvert som korrosjon og klapsingen reduserer platens tykkelse.

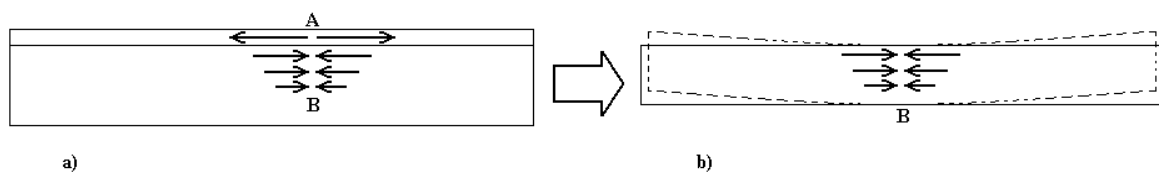
5.2. Valsing

Valseprosessen kan skape asymmetri i anodeplatene. I en vals legges trykket på valsens aksling, og på grunn av dette vil valsen bøye seg litt ned langs kanten[23]. Dermed vil produktet i valsingen ha en mindre tykkelse i kanten enn på midten. Dette fører til at det oppstår bølger i kanten, slik at det kommer ut like mye materialet gjennom hele valsen. Disse bølgene kan være med på å skape bøyning i anodeplatene. Anodeplatene kuttet ut med bredden i valseretningen. Hvis bredden på platene er lik bølgelengden til bølgene så vil bøyningen skje i samme retning i alle platene. Dette er ganske usannsynlig, men det er blitt testet ut anodeplater som er kuttet ut med høyden i valseretningen, uten at det har endret

bøyingen. Dette tilsier at denne bølgen i kanten ikke er årsaken til bøyingen som skjer hos Boliden Odda.

Forskjell i tangensialhastigheten til valserullene over og under emnet, vil skape en skjærspenning i overflaten på platene. Hastigheten kan variere av mange grunner. Det kan være at styringssystemet ikke klarer å kjøre begge rullene med samme rotasjonshastighet, eller at diameteren på rullene kan være litt forskjellig. Hastigheten kan også variere på grunn av smøremiddelet som benyttes, særlig når valsingen skjer horisontalt. Smøremiddelet blir påvirket av tyngdekraften, så smøremiddel på rullen under emnet kan dryppe bort fra produksjonen, mens smøremiddel på rullen over emnet eventuelt samler seg opp mellom emnet og rullen, og skaper en større opplevd diameter på denne rullen.

Spenninger i overflaten skapt ved valsing kan få plater til å bøye seg noe, men dette vil skje relativt raskt etter at platene er kuttet til. Man kan tenke seg at blyet skaper en motsatt spenning i platen for å kompensere for spenningen skapt i valsingen, og dermed holdes platene rette. Når platene så kommer i elektrolyseprosessen, og det korroderes fra begge sidene, vil etter hvert laget i overflaten som har fått spenninger fra valsingen forsvinne. Dette medfører at platen som har satt opp en kompensasjonsspenning vil kun bli påvirket av denne spenningen og vil starte å bøye seg. Figur 44a) viser hvordan en strekkpenning (A) kan ligge i området ved den ene overflaten, og hvordan platen kompenserer med en kompresjonsspenning (B) i resten av platen. Figur 44b) viser hvordan det vil se ut når det ytterste laget er blitt korrodert bort, og kun midten med spenningen (B) gjenstår.



Figur 44 – a) Skisse som viser hvordan en strekkspenning A på kanten kan kompenseres med en kompensasjonsspenning B i resten av materialet, b) skisse av hvordan bøying kan oppstå etter korrosjon fra begge sider.

5.3. *Plasmabrenning*

Effekten av kutting med plasmabrenner kan være interessant å studere. Endring fra mekanisk kutting til kutting med plasmabrenner var som nevnt en av endringene som ble gjort i tidsperioden før bøyingen ble et problem ved Boliden Odda. Kutting med plasmabrenner er sagt å være skånsomt og raskt [24], men bly rekrystalliserer såpass lett at det kan hende at det oppstår lokal rekrystallisering på den siden plasmastrålen kutter fra. Denne rekrystalliseringen kan lage en forskjell over tverrsnittet ved kanten, som gjør at korrosjonen er kraftigere på den ene siden. Etter hvert i prosessen vil det da oppstå en asymmetri i avstanden fra kanten til katodeplatene på hver side. Dette vil føre til at de elektrostatiske kreftene fra katodene på kanten av anodeplaten blir forskjellige og det oppstår en netto tiltrekningskraft mot den ene katodeplaten.

En annen tanke i forbindelse med kutting med plasmabrenner er at dette ikke deformasjonsherder kantene like mye som mekanisk kutting gjør, og dermed er styrken i kanten mindre og den kan lettere bøyes.

5.4. *Kryp*

Alle eksterne krefter og interne spenninger må være små da de ikke fører til en momentan deformasjon av anodeplaten, men over tid vil kryp kunne gjøre seg gjeldende. Kryp er en tidsavhengig endring i metall som er påvirket av en konstant kraft ved forhøyet temperatur[25]. Fra hvilken temperatur kryp gjør seg gjeldende er forskjellig fra material til material. Derfor benyttes ofte den homologe temperatur (T_H), som uttrykker temperaturen som fraksjon av materialets smeltepunktstemperatur (T_{sp}) uttrykt i Kelvin. Generelt gjør kryp seg gjeldende ved homolog temperatur over 0,5. Ved prosessstemperatur (ca. 310 K) er blyets homologe temperatur tilnærmet 0,5 ($T_H = T/T_{sp} = 310K/600K \approx 0,5$). Dermed kan det oppstå kryp i anodeplatene.

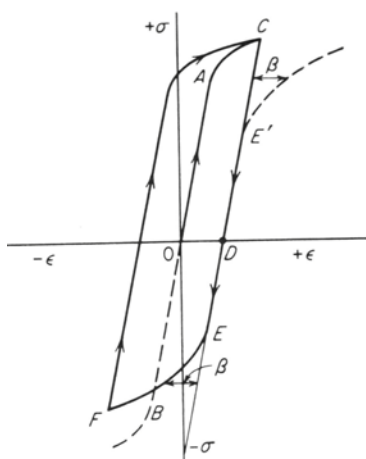
Aluminium som benyttes som katoder har et høyere smeltepunkt enn bly, og den homologe temperatur for aluminium er under 0,5 ved romtemperatur. Derfor vil det ikke oppstå kryp i

katodeplatene. Hvis det er krefter som virker mellom elektrodeplatene, vil kryp kun gjøre seg gjeldende i anodeplatene.

5.5. *Tilbakefjæring (Springback)*

Selv om platene vaskes og rettes som nevnt med jevne mellomrom i prosessen for fremstilling av sink, kommer bøyningen relativt fort tilbake igjen. Dette kan muligens forklares med tidsavhengig tilbakefjæring (springback) [26]. Når bøyde plater blir rettet, så vil de straks etter rettingen få tilbake litt av bøyningen, dette kalles tilbakefjæring. Over tid kan denne restbøyningen øke, og dette kalles da tidsavhengig tilbakefjæring. Lim et al.[26] viser at det er kryp som er den mest sannsynlige mekanismen for den tidsavhengige tilbakefjæring. Dette kan forklare hvorfor anodeplatene bøyer seg litt over tid, etter retting, selv om de ikke er satt tilbake i prosessen. I tillegg til kryp, så kan Bauschinger-effekt[25] trekkes inn.

5.6. *Bauschinger-effekten*



Figur 45 - Skisse av Bauschinger-effekten med hysteresesløyfe. Bildet er hentet fra Dieter[25].

Bauschinger-effekten er et vanlig fenomen i polykrystallinske metaller. Figur 45 viser et eksempel på en spenning-tøynings-kurve når Bauschinger-effekten er tatt i betraktning.

Flytespenningen til materialet i strekk er A. Hvis materialet er duktilt og det foretas en kompresjon, vil flytespenningen være den samme i motsatt retning, B. Når materialet utsettes for en strekkraft over flytespenningen, og deretter slippes opp, følger materialet linjen O-A-C-D. Hvis så materialet utsettes for en kompresjonskraft vil plastisk deformasjon begynne ved belastningen tilsvarende punkt E, som er lavere enn den originale flytespenningen ved kompresjon. Mens flytespenningen i strekk økes av deformasjonsherden fra A til C, så senkes flytespenningen i kompresjon. Det er dette som kalles Bauschinger-effekten. Hvis materialet hadde vært utsatt for en kompresjon først, ville flytespenningen i strekk blitt redusert. En måte å forklare dette på er ved bevegelse av dislokasjoner. Det vil være lettere for en dislokasjon å bevege seg tilbake i den retningen den kom fra, enn å fortsette fremover. Dermed vil kraften som trengs for å flytte dislokasjonen i motsatt retning være mindre. Dette kan overføres til anodeplatene i forbindelse med retting, og ved valsing. I valsingen vil materialet i utgangspunktet bøye seg, men på grunn av føringer i oppsettet rettes platen ut. Denne rettingen flytter dislokasjoner, som muligens senere vil flytte seg lettere tilbake og da skape bøyning. I elektrolyseprosessen bøyes platen over tid, da får dislokasjoner anledning til å gå minste motstands vei, mens under rettingen får dislokasjonene mindre tid på å flytte seg, og presses i en retning. På grunn av Bauschinger-effekten vil dislokasjonene ha lettere for å flytte seg tilbake etter retting og gi tilbake bøyningen.

Rettingen av anodeplatene er forskjellig i Serie 4 og Serie 5. I Serie 4 rettes platene ved ett kraftig slag i klapsemaskinen, mens i Serie 5 rettes platene ved to lette slag. Dette kan påvirke deformasjonen i platene og hvorvidt tilbakefjæring og Bauschinger-effekten gjør seg gjeldende. Denne raske tilbakebøyningen etter retting kan muligens unngås ved at rettingen gjøres med svakere kraft og over et større tidsrom. Da kan dislokasjoner og indre spenninger få lengre tid på å tilpasse seg det nye miljøet og dermed ikke ha drivkraften for tidsavhengig tilbakefjæring. Det er også mulig å gjøre rettingen ved forhøyet temperatur slik at deformasjonen i retteprosessen absorberes av platen og den minneeffekten som regjerer i dag blir mindre.

6. Konklusjon

I denne masteroppgaven har jeg undersøkt mikrostrukturen til valsete Pb–Ag-anodeplater som benyttes i fremstillingen av Zn. I hovedsak har jeg benyttet lysmikroskop og SEM til undersøkelser av tverrsnitt av anodeplatene. Platene består av Pb levert med 0,65 vekt-% Ag. Mikrostrukturen i platene består av Pb-korn og sølvrike striper i valseretning. De sølvrike stripene inneholder en intim blanding av Ag og Pb. Disse stripene går gjennom de observerte Pb-kornene. Denne mikrostrukturen er blitt til ved at smelten avkjøles og danner først primære blykrystaller, og deretter en intim eutektisk blanding av Ag og Pb. Dette eutektikumet er så blitt strukket i valseretningen. De primære blykrystallene har rekrySTALLISERT og dermed også vokst gjennom sølvstripene. I oppgaven er det lagt særlig fokus på konsentrasjonen av Ag og kornstørrelser av Pb gjennom platen.

Boliden Odda har fra 2005 hatt problemer med at anodeplatene bøyer seg. Undersøkelsene gjort i masteroppgaven gir ingen entydig svar på årsaken til bøying av Pb–Ag-anodeplatene, det er imidlertid en indikasjon på en svak konsentrasjonsforskjell av Ag gjennom en bøyd anodeplate.

På basis av observasjonene over, informasjonen samlet ved Boliden Odda, og de betraktningene vi har gjort i løpet av denne oppgaven, antar vi at det må være innført en asymmetri i platene som skaper spenninger og forårsaker bøyingen. Asymmetrien kan komme av flere ting: det kan være en gradient av Ag-konsentrasjonen gjennom platene, det kan være at plasmabrenning påvirker materialet slik at korrosjonen blir asymmetrisk i kanten, det kan være andre produksjonsparametere som skaper asymmetri, som for eksempel størkningsprosessen av smelte, valsingen eller sandblåsing.

Asymmetrien kan være liten, og skape små spenninger eller svak endring i ytre påvirkninger. En forskjell i spenningen nær de to overflatene, på grunn av valsing, kan føre til bøying av platene etter reduksjon i tykkelse under elektrolyseprosessen. Den lokale temperaturen på anodeplatene i elektrolysen er noe forhøyet fra romtemperatur og da vil kryp, som følge av spenninger, skje raskere og være mer fremtredende.

6.1. *Veien videre*

For å avklare om det er konsentrasjonsforskjeller av Ag kan gjøres nærmere undersøkelser på flere måter. Under følger noen alternative metoder.

Antallet linjeskann kan økes slik at man får et bedre statistisk grunnlag, men andre metoder kan være mindre tidkrevende og mer effektive. I stedet for å ha en prøve av tverrsnittet kan det tas prøver der en starter fra den opprinnelige overflaten til platene. Denne prøven planslipes, men så lite som mulig av materialet bør fjernes. Prøvebiten kan slipes ved hjelp av en prøveholder med mikrometerskrue¹⁹ og settes inn i en SEM for EDS-analyser. EDS-analysen bør være av et større område (1 mm x 1 mm), og helst flere områder per overflate. Deretter slipes overflaten ned en forhåndsbestemt dybde (f.eks. 0,5 mm). Man foretar nye EDS-analyser og fortsetter slik til man er gjennom prøvebiten. Dette vil forhåpentligvis gi en bedre indikasjon på om det er eller ikke er konsentrasjonsforskjeller av Ag i platene.

Ved bruk av bølglengdedispersiv spektrometri (WDS) i stedet for EDS øker man oppløsningen, og det er lettere å detektere forskjeller under 1 vekt-%. Dette gjør at man ved linjeskanning kan registrere forskjeller i Ag-innholdet i Pb-fasen.

Disse metodene vil muligens bekrefte eller avkrefte om det er en forskjell i konsentrasjonen av Ag over tverrsnittet av platene.

Det er vanskelig å studere den makroskopiske bøyingen av anodeplater med mikroskopiske analysemetoder. Det vil kanskje være mer naturlig med mekaniske undersøkelser av anodeplatene.

Det kan være interessant å teste om anodeplatene bøyer seg uten at de påvirkes av elektrolysen. Noen nye anodeplater kan henges opp på et stativ og la stå uten noen påvirkning over tid. Hvis disse platene bøyer seg noe i løpet av antatt levetid i elektrolysen, så viser det at det er en asymmetri i platene som skaper en spenning som bøyer platene. Man kunne også tenke seg å etse noen platebiter tynne, og tilsvarende se om disse bøyer seg over tid.

En mulighet for å begrense bøyingen hos Boliden Odda kan være å endre rettingen. Test på retting av anodeplater med flere slag ved svakere trykk kan gi en mer skånsom retting. Dette

¹⁹ F.eks: Struers Accustop

kan gjøre at Bauschingereffekten og tidsavhengig tilbakefjæring blir mindre, og øke levetiden på platene.

A. Prøver til mikroskopi

Prøvenavn:	Informasjon:	Utfyllende informasjon:	Innstøpning:
PbUT1		Mekanisk sliping og polering	Epofix
PbUT2		Mekanisk sliping og polering 23.01.09 med stearin Ny prøve prep 27.01.09 med såpe. Ny prøve prep 30.01.09 med kjemisk polering og etsning	Epofix
PbSTD1		Mekanisk sliping og polering 23.01.09 med stearin Ny prøve prep 27.01.09 med såpe. Ny prøve prep 30.01.09 med kjemisk polering og etsning	Epofix
”ukjent”	Frest	Første fresing av prøve Fresing med enkeltskjær for Al, kjemisk polering og etsing	
Pb U2 1	TEM	Mekanisk sliping og polering med påfølgende ioneetsing Ny ioneetsing 10min før TEM 15.10.09	
Pb U2 2	TEM	Mekanisk sliping og polering	
Pb U2 3	TEM	Mekanisk sliping og polering	
Pb1	Frest		Ingen
Pb2	Frest	Kjemisk polering og etsing. Vasking med NaOH	Ingen
Pb3	Frest	Elektropolering	
Pb4	Frest	Kraftig etsing i eddiksyre/hydrogenperoksid	
Pb5	Frest	Kraftig etsing i eddiksyre/hydrogenperoksid	
Pb6	Frest		
Pb7	Frest		
Pb8	Frest	Etset, Ag-struktur	
Pb9	Frest	Etset, Ag-struktur	
Pb10	Frest		
Pb11	Kant O Ubrukt	Overflate som er parallell med nakke, 8mm plater, kanten markert med rødt og pil Halvautomatisk mekanisk sliping/polering 25.05.09	Epofix
Pb12	O Ubrukt	Overflate som er parallell med nakke, 8mm plater Halvautomatisk mekanisk sliping/polering 25.05.09 05.06.09 Etset med molybdat og renset med NaOH	Epofix
Pb13	O Ubrukt	Overflate som er parallell med nakke, 8mm plater Halvautomatisk mekanisk sliping/polering 25.05.09	Epofix

		31.08.09 Etset med molybdat og renset med NaOH, karbonpådamping 11.12.09 Mekanisk sliping, kjemisk polering og etsing, karbonpådamping	
Pb14	Kant X Ubrukt	Overflate som er normalt på nakke, 8mm plater, ytterst i kanten Halvautomatisk mekanisk sliping/polering 25.05.09	Epofix
Pb15	X Ubrukt	Overflate som er normalt på nakke, 8mm plater Halvautomatisk mekanisk sliping/polering 25.05.09	Epofix
Pb16	X Ubrukt	Overflate som er normalt på nakke, 8mm plater Halvautomatisk mekanisk sliping/polering 25.05.09 08.06.09 Lagt inn Al-leder til halve prøven 29.09.09 Etset med molybdat og renset med NaOH, karbonpådamping 11.12.09 Mekanisk sliping, kjemisk polering og etsing, karbonpådamping	Epofix
Pb17	X Brukt Bøyd	Overflate som er normalt på nakke, 6mm plater Halvautomatisk mekanisk sliping/polering 14.09.09 01.10.09 Etset med molybdat og renset med NaOH, karbonpådamping 11.12.09 Mekanisk sliping, kjemisk polering og etsing, karbonpådamping	Epofix
Pb18	O Brukt Bøyd	Overflate som er parallell med nakke, 6mm plater Halvautomatisk mekanisk sliping/polering 14.09.09 01.10.09 Etset med molybdat og renset med NaOH, karbonpådamping Halvautomatisk mekanisk sliping/polering 03.11.09 11.12.09 Mekanisk sliping, kjemisk polering og etsing, karbonpådamping	Epofix
Pb19	X Brukt Ikke bøyd	Overflate som er normalt på nakke, 6mm plater Halvautomatisk mekanisk sliping/polering 14.09.09 12.10.09 Etset med molybdat og renset med NaOH, karbonpådamping 11.12.09 Mekanisk sliping, kjemisk polering og etsing, karbonpådamping	Epofix

Pb20	O Brukt Ikke bøyd	Overflate som er parallell med nakke, 6mm plater Halvautomatisk mekanisk sliping/polering 14.09.09 14.10.09 Etset med molybdat og renset med NaOH, karbonpådamping Halvautomatisk mekanisk sliping/polering 03.11.09 11.12.09 Mekanisk sliping, kjemisk polering og etsing, karbonpådamping	Epofix
Pb21	X Lite brukt Bøyd	Overflate som er normalt på nakke, 6mm plater Halvautomatisk mekanisk sliping/polering 14.09.09	Epofix
Pb22	O Lite brukt Bøyd	Overflate som er parallell med nakke, 6mm plater Halvautomatisk mekanisk sliping/polering 14.09.09 Halvautomatisk mekanisk sliping/polering 03.11.09	Epofix
S5-1	Anodeskall 16.04.09	Partikler festet på karbonteip, 3 ”størrelser”	
S5-2	Anodeskall 16.04.09	Tverrsnitt av partikler, innstøpt i lim, mekanisk sliping (til 4000)	Lim
Egenlagde Pb–Ag legeringer		Mekanisk sliping og polering 28.09.09 Halvautomatisk mekanisk sliping/polering 03.11.09	Epofix

B. Rådata – Linjeskann

Under følge sammenfatning av data som er benyttet i analyse på fordeling av Ag-partikler.

Eksperimentnavn	Pb18_1_18	Pb18_1_15_2	Pb18_1_15_3	Pb18_2_15_1	Pb18_2_15_2	Pb18_2_15_3
Tellinger ≥						
0,05	57	56	69	63	55	56
0,08	19	28	29	29	28	23
0,1	13	15	16	23	24	15
Tellinger, total	447	467	468	480	463	463
Fraksjon						
0,05	0,127516779	0,119914347	0,147435897	0,13125	0,118790497	0,120950324
0,08	0,042505593	0,059957173	0,061965812	0,060416667	0,060475162	0,049676026
0,1	0,029082774	0,032119914	0,034188034	0,047916667	0,051835853	0,032397408
Alternativ, tellinger	417	437	438	385	368	368
0,05	0,131894484	0,128146453	0,150684932	0,158441558	0,14673913	0,149456522
0,08	0,043165468	0,064073227	0,063926941	0,07012987	0,076086957	0,0625
0,1	0,028776978	0,034324943	0,034246575	0,054545455	0,065217391	0,04076087
Eksperimentnavn	Pb18_2_15_4	Pb18_3_15	Pb18_3_15_2	Pb18_3_15_3	Pb18_1_60	Pb18_1_60_2
Tellinger ≥						
0,05	64	57	71	64	48	47
0,08	38	21	38	31	22	25
0,1	31	15	26	22	15	15
Tellinger, total	465	461	461	456	446	467
Fraksjon						
0,05	0,137634409	0,123644252	0,154013015	0,140350877	0,107623318	0,100642398
0,08	0,08172043	0,045553145	0,082429501	0,067982456	0,049327354	0,053533191
0,1	0,066666667	0,032537961	0,056399132	0,048245614	0,033632287	0,032119914
Alternativ, tellinger	370	431	436	426	416	437
0,05	0,167567568	0,127610209	0,158256881	0,145539906	0,108173077	0,107551487
0,08	0,097297297	0,044083527	0,082568807	0,068075117	0,045673077	0,057208238
0,1	0,083783784	0,034802784	0,059633028	0,051643192	0,028846154	0,034324943
Eksperimentnavn	Pb18_1_60_3	Pb18_2_60	Pb18_2_60_2	Pb18_2_60_3	Pb18_2_60_4	Pb20_1_15
Tellinger ≥						
0,05	56	53	39	52	46	59
0,08	27	32	15	23	32	26
0,1	19	27	11	15	26	20
Tellinger, total	468	471	461	465	465	432
Fraksjon						
0,05	0,11965812	0,112526539	0,084598698	0,111827957	0,098924731	0,136574074
0,08	0,057692308	0,067940552	0,032537961	0,049462366	0,068817204	0,060185185

	0,1	0,040598291	0,057324841	0,023861171	0,032258065	0,055913978	0,046296296
Alternativ, tellinger	438	376	366	370	370	387	
0,05	0,123287671	0,140957447	0,106557377	0,135135135	0,121621622	0,149870801	
0,08	0,059360731	0,085106383	0,040983607	0,062162162	0,086486486	0,067183463	
0,1	0,04109589	0,071808511	0,030054645	0,040540541	0,07027027	0,051679587	

Eksperimentnavn Pb20_1_15_2 Pb20_1_15_3 Pb20_2_15 Pb20_2_15_2 Pb20_2_15_3

Tellinger ≥							
0,05	45	54	69	43	67		
0,08	22	30	40	20	34		
0,1	16	20	32	16	23		
Tellinger, total	451	454	458	458	458		
Fraksjon							
0,05	0,099778271	0,118942731	0,150655022	0,093886463	0,14628821		
0,08	0,048780488	0,066079295	0,087336245	0,043668122	0,074235808		
0,1	0,035476718	0,044052863	0,069868996	0,034934498	0,050218341		
Alternativ, tellinger	406	406	453	453	453		
0,05	0,108374384	0,130541872	0,150110375	0,092715232	0,145695364		
0,08	0,054187192	0,073891626	0,088300221	0,04415011	0,075055188		
0,1	0,039408867	0,049261084	0,070640177	0,035320088	0,050772627		

A.

Prøver	18_1_15	18_2_15	18_3_15	18_1_60	18_2_60	20_1_15	20_2_15
Tellinger ≥							
0,05	60,7	59,5	64,0	50,3	47,5	52,7	59,7
0,08	25,3	29,5	30,0	24,7	25,5	26	31,3
0,1	14,7	23,3	21,0	16,3	19,8	18,7	23,7
Tellinger, total	461	468	459	460	466	446	458
Fraksjon							
0,05	0,132	0,127	0,139	0,109	0,102	0,118	0,130
0,08	0,055	0,063	0,065	0,054	0,055	0,058	0,068
0,1	0,032	0,050	0,046	0,035	0,042	0,042	0,052
STD 0,05	0,011	0,007	0,010	0,007	0,010	0,012	0,024
STD 0,08	0,008	0,009	0,013	0,003	0,014	0,006	0,016
STD 0,10	0,002	0,010	0,009	0,003	0,014	0,004	0,012
Alternativ, tellinger	431	373	431	430	371	400	453
0,05	0,137	0,156	0,144	0,113	0,126	0,130	0,130
0,08	0,057	0,077	0,065	0,054	0,069	0,065	0,069
0,1	0,032	0,061	0,049	0,035	0,053	0,047	0,052
STD 0,05	0,009	0,007	0,011	0,007	0,012	0,014	0,025
STD 0,08	0,009	0,010	0,014	0,006	0,017	0,007	0,017
STD 0,10	0,002	0,013	0,009	0,004	0,018	0,005	0,012

Gjennomsnittlig antall tellinger over gitt % Ag pr 100 tellinger							
Prosent Ag	Prøvenavn (Prøvenr_områdenr_telletid (s))						
	18_1_15	18_2_15	18_3_15	18_1_60	18_2_60	20_1_15	20_2_15
5 %	13,2 (1,1)	12,7 (0,7)	13,9 (1,0)	10,9 (0,7)	10,2 (1,0)	11,8 (1,2)	13,0 (2,4)
8 %	5,5 (0,8)	6,3 (0,9)	6,5 (1,3)	5,4 (0,3)	5,5 (1,4)	5,8 (0,6)	6,8 (1,6)
10 %	3,2 (0,2)	5,0 (1,0)	4,6 (0,9)	3,5 (0,3)	4,2 (1,4)	4,2 (0,4)	5,2 (1,2)

Gjennomsnittlig antall tellinger over gitt % Ag pr 100 tellinger, korrigert							
Prosent Ag	Prøvenavn (Prøvenr_områdenr_telletid(s))						
	18_1_15	18_2_15	18_3_15	18_1_60	18_2_60	20_1_15	20_2_15
5 %	13,7 (0,9)	15,6 (0,7)	14,4 (1,1)	11,3 (0,7)	12,6 (1,2)	13,0 (1,4)	13,0 (2,5)
8 %	5,7 (0,9)	7,7 (1,0)	6,5 (1,4)	5,4 (0,6)	6,9 (1,7)	6,5 (0,7)	6,9 (1,7)
10 %	3,2 (0,2)	6,1 (1,3)	4,9 (0,9)	3,5 (0,4)	5,3 (1,8)	4,7 (0,5)	5,2 (1,2)

C. Rådata – Kornstørrelser i Pb

Under følger en tabell som inneholder all data som er samlet i forbindelse med bestemmelsen av kornstørrelser.

Prøvenavn	X (μm)	Y (μm)	Areal (μm^2)	Antall (N)	D _A (μm)
Pb13_017	100	100	10000	14	26,7
Pb13_017	100	100	10000	21	21,8
Pb13_017	100	100	10000	22	21,3
Pb13_018	100	100	10000	16	25,0
Pb13_018	100	100	10000	16	25,0
Pb13_018	100	100	10000	13	27,7
Pb16_027	100	100	10000	24	20,4
Pb16_027	100	100	10000	15	25,8
Pb16_027	100	100	10000	20	22,4
Pb16_028	100	100	10000	16	25,0
Pb16_028	100	100	10000	19	22,9
Pb16_028	100	100	10000	14	26,7
Pb17_037	100	100	10000	20	22,4
Pb17_037	100	100	10000	13	27,7
Pb17_037	100	100	10000	11	30,2
Pb17_039	100	100	10000	15	25,8
Pb17_039	100	100	10000	22	21,3
Pb17_039	100	100	10000	18	23,6
Pb17_043	100	100	10000	20	22,4
Pb17_043	100	100	10000	15	25,8
Pb17_043	100	100	10000	16	25,0
Pb17_044	100	100	10000	16	25,0
Pb17_044	100	100	10000	17	24,3
Pb17_044	100	100	10000	19	22,9
Pb18_050	100	100	10000	13	27,7
Pb18_050	100	100	10000	15	25,8
Pb18_050	100	100	10000	13	27,7
Pb18_051	100	100	10000	17	24,3
Pb18_051	100	100	10000	15	25,8
Pb18_051	100	100	10000	14	26,7
Pb19_063	100	100	10000	14	26,7
Pb19_063	100	100	10000	15	25,8
Pb19_063	100	100	10000	23	20,9

Pb19_064	100	100	10000	18	23,6
Pb19_064	100	100	10000	21	21,8
Pb19_064	100	100	10000	22	21,3
Pb19_065	100	100	10000	17	24,3
Pb19_065	100	100	10000	18	23,6
Pb19_065	100	100	10000	14	26,7
Pb19_066	100	100	10000	13	27,7
Pb19_066	100	100	10000	15	25,8
Pb19_066	100	100	10000	19	22,9
Pb20_072	100	100	10000	17	24,3
Pb20_072	100	100	10000	13	27,7
Pb20_072	100	100	10000	21	21,8
Pb20_073	100	100	10000	15	25,8
Pb20_073	100	100	10000	19	22,9
Pb20_073	100	100	10000	18	23,6
Gjennomsnitt				24,6	(1,9)

Dette er så satt sammen til disse gjennomsnittene

Gjennomsnittlig	24,6	1,9
Ubrukt	24,2	2,1
Brukt, bøyd	25,2	1,8
Brukt, ubøyd	24,3	1,8
17 side 1	25,2	2,7
17side 2	24,2	1,1
18 side 1	27,1	0,9
18 side 2	25,6	0,9
19 side 1	23,4	2,0
19 side 2	25,2	1,6
20 side 1	24,6	2,1
20 side 2	24,1	1,1
17side1,		
18side1	25,8	2,3
17side2,		
18side2	24,7	1,1
19side1,		
20side2	23,6	1,7
19side2,		
20side1	25,0	1,8

D. Rådata – Elektrondiffraksjon

Måling	antall lengder	R	lambda	L	d
25,0	4	6,25	0,0251	644	2,59
26,7	3	8,9	0,0251	644	1,82
20,8	2	10,4	0,0251	644	1,55
20,8	2	10,4	0,0251	644	1,55
21,6	4	5,4	0,0251	644	2,99

d	h	k	l	a
2,59	2	0	0	5,18
1,82	2	2	0	5,15
1,55	3	1	1	5,14
1,55	3	1	1	5,14
2,99	1	1	1	5,18

a ₀	h	k	l	d ₀
4,9508	2	0	0	2,48
4,9508	2	2	0	1,75
4,9508	3	1	1	1,49
4,9508	3	1	1	1,49
4,9508	1	1	1	2,86

Navn	Lengde	d-verdi	hkl-verdi	d-verdi i Pb ved gitt hkl
R1	6,25 mm	2,59 Å	200	2,47 Å
R2	8,90 mm	1,82 Å	220	1,75 Å
R3	10,4 mm	1,55 Å	311	1,49 Å
R4	10,4 mm	1,55 Å	311	1,49 Å
R5	5,40 mm	2,99 Å	111	2,86 Å

Referanseliste

1. Stelter, M., H. Bombach, P. Saltykov, and I. Eulitz, *The impact of cooling rate on the microstructure and corrosion behavior of PbAg-Alloy*. Praktische Metallographie-Practical Metallography, 2008. **45**(6): p. 298-301.
2. Stelter, M., H. Bombach, and P. Saltykov. *Corrosion behavior of lead-alloy anodes in metal winning*. in *Sohn International Symposium on Advanced Processing of Metals and Materials*. 2006. San Diego, CA: Minerals, Metals & Materials Soc.
3. Ivanov, I., Y. Stefanov, Z. Noncheva, M. Petrova, T. Dobrev, L. Mirkova, R. Vermeersch, and J.P. Demaerel, *Insoluble anodes used in hydrometallurgy Part I. Corrosion resistance of lead and lead alloy anodes*. Hydrometallurgy, 2000. **57**(2): p. 109-124.
4. Ivanov, I., Y. Stefanov, Z. Noncheva, M. Petrova, T. Dobrev, L. Mirkova, and R. Vermeersch, *Insoluble anodes used in hydrometallurgy Part II. Anodic behaviour of lead and lead-alloy anodes*. Hydrometallurgy, 2000. **57**(2): p. 125-139.
5. Jin, S., E. Ghali, G. St-Amant, V. Cloutier, and G. Houlachi. *The effect of microstructure on the electrochemical behavior of lead-silver alloy anodes during zinc electrowinning*. in *Lead-Zinc 2000 Symposium*. 2000. Pittsburgh, Pa: Minerals, Metals & Materials Soc.
6. Petrova, M., Z. Noncheva, T. Dobrev, S. Rashkov, N. Kounchev, D. Petrov, S. Vlaev, V. Mihnev, S. Zarev, L. Georgieva, and D. Buttinelli, *Investigation of the processes of obtaining plastic treatment and electrochemical behaviour of lead alloys in their capacity as anodes during the electro-extraction of zinc .1. Behaviour of Pb-Ag, Pb-Ca and Pb-Ag-Ca alloys*. Hydrometallurgy, 1996. **40**(3): p. 293-318.
7. Petrova, M., Y. Stefanov, Z. Noncheva, T. Dobrev, and S. Rashkov, *Electrochemical behaviour of lead alloys as anodes in zinc electrowinning*. British Corrosion Journal, 1999. **34**(3): p. 198-200.
8. Cachet, C., C. Rerolle, and R. Wiart, *Kinetics of Pb and Pb-Ag anodes for zinc electrowinning .2. Oxygen evolution at high polarization*. Electrochimica Acta, 1996. **41**(1): p. 83-90.
9. Rerolle, C. and R. Wiart, *Kinetics of Pb and Pb-Ag anodes for zinc electrowinning .1. Formation of PbSO₄ layers at low polarization*. Electrochimica Acta, 1995. **40**(8): p. 939-948.
10. Rashkov, S., Y. Stefanov, Z. Noncheva, M. Petrova, T. Dobrev, N. Kunchew, D. Petrov, S. Vlaev, V. Mihnev, S. Zarev, L. Georgieva, and D. Buttinelli, *Investigation of the processes of obtaining plastic treatment and electrochemical behaviour of lead alloys in their capacity as anodes during the electro-extraction of zinc .2. Electrochemical formation of phase layers on binary Pb-Ag and Pb-Ca, and ternary Pb-Ag-Ca alloys in a sulphuric-acid electrolyte for zinc electro-extraction*. Hydrometallurgy, 1996. **40**(3): p. 319-334.
11. Zhong, S.P., Y.Q. Lai, L.X. Jiang, Z.L. Tian, J. Li, and Y.X. Liu. *Electrochemical behavior of Pb-Ag-Bi alloys as anodes in zinc electrowinning*. in *EPD Congress 2008 held at the 2008 Annual TMS Meeting and Exhibition*. 2008. New Orleans, LA: Minerals, Metals & Materials Soc.
12. Hyvarine.O and M.H. Tikkanen, *On the Anodic Behaviour of Pb-Ag Alloys in Sulphuric Acid Solution*. Acta Polytechnica Scandinavica-Chemistry Including Metallurgy Series, 1969(89): p. 1-&.
13. Brandon, D.G. and W.D. Kaplan, *Microstructural characterization of materials*. 1999, Chichester: Wiley. XIII, 409 s.

14. Goldstein, J.I., *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists*. 1981, New York: Plenum Press. xiii, 673.
15. Yewko, J. and D. Marshall, *Jacquet-Lucas Award: Lead metallography made easy*. Advanced Materials & Processes, 1998. **153**(2): p. 22-23.
16. L. Bjerregaard, K. Geels, B. Ottesen, and M. Rückert, *Metalog Guide - Your Guide to the Perfect Metallographic Structure*. 1996: Struers.
17. Ednie, K.H. *Metallographic preparation of soft materials: Lead alloys*. in *International Metallographic Conference (MC95)*. 1995. Colmar, France: Elsevier Science Inc.
18. Hernaez, J., A. Pardo, and M.I. Aja, *Improved metallographic preparation of lead by electropolishing*. Metallography, 1986. **19**(1): p. 5-17.
19. Slepian, R.M. and G.A. Blann, *Improved Metallographic Preparation of Lead and Lead Alloys*. Metallography, 1979. **12**(3): p. 195-214.
20. Bolshanina, M.A. and T.F. Elsukova, *Preparation of lead-alloy specimens for metallographic investigations (exchange of experience)*. Industrial Laboratory, 1964. **30**(3): p. 397-398.
21. Vasil'ev, M.V., *Mechanism of Retrograde Melting and Crystallisation Processes and Analytical Description of the Phase Diagram of the Pb-Ag System with a Retrograde Curve*. Russ. J. Phys. Chem., 1987. **61**: p. 27-29.
22. Stephenson, R.J., *Mechanics and properties of matter*. 1960, New York: Wiley. X, 367 s.
23. Hosford, W.F. and R.M. Caddell, *Metal forming: mechanics and metallurgy*. 1983, Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall. xiii, 330 s.
24. Corneliussen, R.G., *Tilvirkningsteknikk*. 2000, Bergen: Fagbokforl. 396 s.
25. Dieter, G.E. and D. Bacon, *Mechanical metallurgy*. 1988, London: McGraw-Hill. XXIII, 751 s.
26. H. Lim, M.G.L., J. H. Sung, R. H. Wagoner, *Time-dependent Springback*. International Journal of Material Forming, 2008. **1**(Supplement 1): p. 157-160.